MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
P. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1960
ZWEITES HEFT
MIT 47 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 20. JANUAR 1960

RESEARCH LABORATORY LIBRARY
AEI (RUGBY) LTD.
RUGBY.

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1960

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1960 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.—, DM 122.—, sfr. 124.90, $ 29.—, £10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1960 Inhaltsverzeichnis 2. Heft

Seite

Mitsui, T., and **Ch. Furuki.** A Convenient Weighing Tube for Volatile Liquids in Carbon-Hydrogen and Dumas Nitrogen Microdetermination 169
Ashworth, M. R. F. The Effect of Some Organic Solvents on the Turbidimetric Analysis of Tertiary Butyl Alcohol 175
Mizukami, S., T. Ieki, and **K. Numoto.** Studies on Oxygen Determination in Organic Microanalysis. I. A Modified Purification Method of Nitrogen Gas 183
Mizukami, S., and **T. Ieki.** Studies on Oxigen Determination in Organic Microanalysis. II. On the Microanalysis of Oxygen by Decrease in the Quantity of Anhydro-Iodic Acid 188
Gysel, H., W. Padowetz und **K. Hamberger.** Die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen durch Dampfdruckmessung, 2. Mitt. 192
Eder, K. Über eine akustische Kontrolle des Verbrennungsprozesses bei der Stickstoffmikrobestimmung nach Dumas 197
Burck, H. C. Kolorimetrische Mikro-Kjeldahl-Methode mit direkter Neßlerisation zur routinemäßigen Stickstoffbestimmung 200
Meier, E. Eine neue Methode zur jodometrischen Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen 204
Večeřa, M., und **L. Synek.** Ein Schnellverfahren zur Stickstoff-Mikrobestimmung in organischen Substanzen unter Verwendung von Co_3O_4 als Verbrennungskatalysator 208
Hirsjärvi, V. P., Birgit Salovius und **Maija Uosukainen.** Über die maßanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen 220

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

From the Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyoto University, Kyoto, Japan

A Convenient Weighing Tube for Volatile Liquids in Carbon-Hydrogen and Dumas Nitrogen Microdetermination

By

Tetsuo Mitsui and Chieko Furuki

With 4 Figures

(Received July 15, 1959)

In organic elementary analysis according to *Pregl*, volatile liquids are weighed in glass capillaries containing a few crystals of potassium chlorate. The method requires very troublesome and time-consuming procedures for making the capillary and placing the sample in it.

V. A. Aluise[1] proposed a *U*-shaped weighing tube for the semi-microdetermination of carbon-hydrogen and nitrogen. As the tube is used without potassium chlorate, the filling of the capillary is simpler than in Pregl's procedure. However, for microdetermination it is difficult to make the *U*-tube.

A weighing tube proposed here is a capillary of transparent quartz in which a piece of platinum wire is inserted, and it is unnecessary to use potassium chlorate. Analyses can be carried out repeatedly with such a tube.

Consideration of the Structure of the Sampling Tube

When a liquid is introduced into a capillary having a uniform bore (Fig. 1 *A*), the liquid moves toward the lower end of the tube as shown in Fig. 1 *B*, so that the liquid is volatilized from a contact surface of the liquid and atmosphere. When the bore of the capillary is tapered as shown in Fig. 1 *C*, the liquid in the capillary is held at the narrow end. Therefore capillaries having these constructions are both unsatisfactory for a sampling tube.

When the bore is constructed with two tapered bores as shown in Fig. 1 *D*, a liquid in the tube will be held at the point shown in the Figure. This shape of tube seems suitable for a sampling tube, but it is difficult to make.

The effect of a doubly-tapered tube will be produced when a piece of wire is inserted in the capillary. In consequence the tube described below is proposed for the sampling of a liquid.

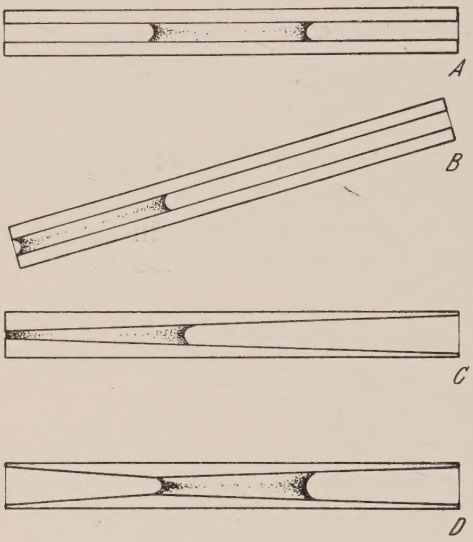


Fig. 1

A platinum wire of 0.07 mm ⌀, 80 mm long is doubled first and then 10 mm of one end is folded back as shown in Fig. 2 *A*. It is inserted into the middle of a capillary of transparent quartz 70 mm long, 0.5 mm inside and 3.5 mm outside diameters. When a liquid is introduced in the tube, the liquid column is maintained stationary as shown in Fig. 2 *B*, and the diffusion of the vapour of the liquid from a capillary bore can be minimized.

It has been found that the tube constructed in a manner described above may be used satisfactorily for microdeterminations.

Taking the Sample with the Tube

The tube is wiped clean with a chamois skin and is accurately weighed after 10 minutes. One end of the tube is stopped with the fore finger

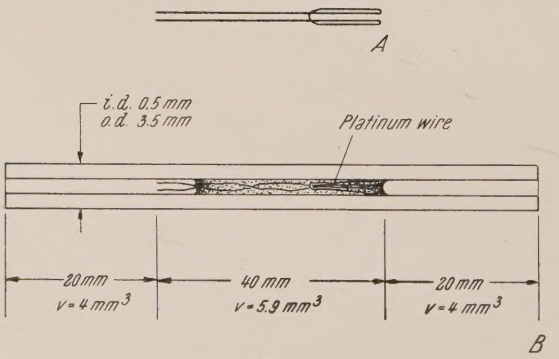


Fig. 2

of the right-hand and the other end is dipped into the liquid sample. When the finger is removed slightly from the end, the liquid rises into

the capillary. After a suitable amount of the sample has been introduced, the tube is laid horizontally to bring the liquid column to the middle of the tube. It is again wiped and weighed after 10 minutes. Thus the heating and cooling operation needed in Pregl's procedure is unnecessary. Calculated volumes of the bore of the tube are shown in Fig. 2 *B*. As the

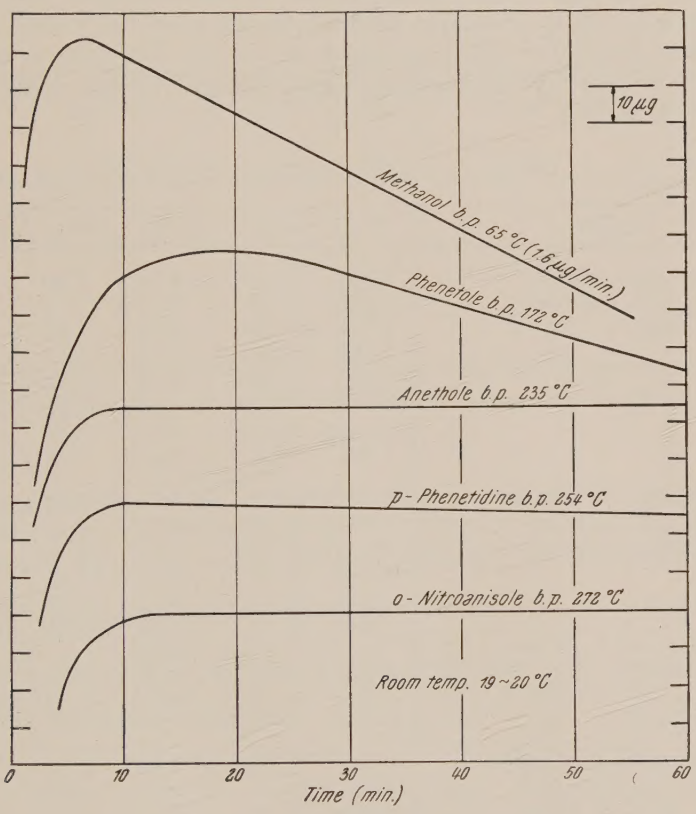


Fig. 3

volume of one end of an empty tube is about 4 mm^3, the amount of the liquid introduced into the tube is estimated from the volume of this part.

As the unsealed tube can not be protected from diffusion of the vapour, the principal sources of error inherent in the sampling tube arise from the decrease in weight resulting from evaporation of the sample.

The decrease in weight was actually measured with several samples using the sampling tube. The results obtained are shown in Fig. 3. Even with methanol, the most volatile of the test samples, diffusion

occurs slowly, so that the sampling tube can satisfactorily be used for routine analysis.

Carbon-Hydrogen Determination of Some Liquid Samples with the Sampling Tube

Carbon-hydrogen determinations on some liquid samples were carried out using the tube. A sample having a boiling point below 100° C must be taken just before the combustion is started. The tube is inserted into the combustion tube without any container. Results obtained are shown in Table I.

Table I. Carbon-hydrogen determination on some liquid samples

Sample	S (mg)	C (%)	⊿C (%)	H (%)	⊿H (%)
Aniline (b. p. 184° C),	5.831	77.58	+ 0.20	7.50	— 0.08
Calc., C% = 77.38,	5.994	77.39	— 0.01	7.75	+ 0.17
H% = 7.58	6.270	77.50	+ 0.12	7.69	+ 0.11
	5.993	77.42	+ 0.04	7.57	— 0.01
	5.951	77.56	+ 0.18	7.65	+ 0.07
	5.763	77.36	— 0.02	7.66	+ 0.08
	5.452	77.50	+ 0.12	7.64	+ 0.06
	5.695	77.31	— 0.07	7.64	+ 0.06
Methanol (b. p. 65° C),	5.042	37.75	+ 0.26	12.64	+ 0.06
Calc., C% = 37.49,	5.890	37.36	— 0.13	12.58	± 0.00
H% = 12.58	5.170	37.25	— 0.24	12.56	— 0.02
	4.629	37.61	+ 0.11	12.57	— 0.01
	5.108	37.45	— 0.04	12.53	— 0.13
	4.268	37.73	+ 0.24	12.59	+ 0.01
o-Nitro-anisole (b. p. 272° C),	6.382	54.99	+ 0.09	4.65	+ 0.04
Calc., C% = 54.90,	6.539	54.96	+ 0.06	4.62	— 0.01
H% = 4.61	6.526	54.99	+ 0.09	4.67	+ 0.06
p-Phenetidine (b. p. 254° C),	4.260	70.24	+ 0.20	8.03	— 0.05
Calc., C% = 70.04,	4.727	70.11	+ 0.07	8.28	+ 0.20
H% = 8.08	3.666	70.16	+ 0.12	8.37	+ 0.19
	4.638	70.16	+ 0.12	8.10	+ 0.02
	4.994	69.94	— 0.10	7.91	— 0.17
	4.286	70.16	+ 0.12	8.15	+ 0.07
	4.917	69.89	— 0.15	8.04	— 0.04

The results show that the sampling tube can be used satisfactorily for the microdetermination of carbon and hydrogen.

Dumas Nitrogen Determination

In this laboratory, the back sweeping system has been used for routine Dumas analysis[2]. To carry out the analysis, the weighing tube and

an iron guide[3] are inserted into the combustion tube as shown in Fig. 4.

After the air in the combustion tube has been perfectly swept out (3 or 4 minutes is required), the weighing tube in the combustion tube is

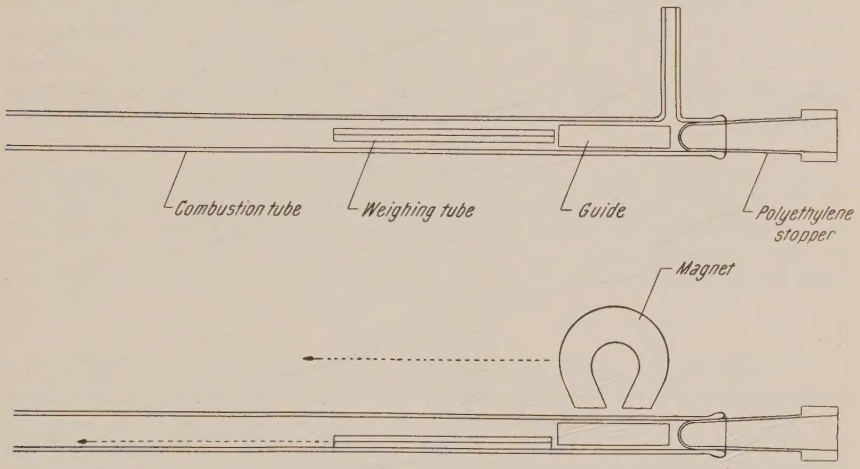


Fig. 4

carried to the combustion position by means of a magnet. This operation is necessary to protect the sample from heat radiation of the furnace. Results obtained by the method are found to be satisfactory as shown in Table II.

Table II. Nitrogen determination on some liquid samples

Sample	S (mg)	v (ml)	N (%)	ΔN (%)
Aniline (b. p. 184° C), Calc., N% = 15.04	6.476	0.831	14.89	— 0.15
	5.355	0.701	15.17	+ 0.13
	7.335	0.951	14.99	— 0.05
	7.228	0.948	15.16	+ 0.12
	5.738	0.748	15.06	+ 0.02
	6.737	0.887	15.14	+ 0.10
	5.618	0.737	15.10	+ 0.06
	6.144	0.804	15.02	— 0.02
	6.727	0.889	15.18	+ 0.14
p-Phenetidine (b. p. 254° C), Calc., N% = 9.14	5.734	0.461	9.13	— 0.01
	5.589	0.452	9.18	+ 0.04
	4.911	0.404	9.34	+ 0.20
o-Nitro-anisole (b. p. 272° C), Calc., N% = 9.15	7.440	0.581	8.93	— 0.22
	7.853	0.645	9.41	+ 0.26
	7.105	0.572	9.23	+ 0.08
	6.172	0.495	9.22	+ 0.07
	7.851	0.635	9.25	+ 0.10

It is assumed that the sampling tube may be used satisfactorily for other combustion analyses such as sulphur, halogens or oxygen.

Summary

A weighing tube has been designed for volatile liquids in carbon-hydrogen and nitrogen microdetermination. The tube of transparent quartz, in which a piece of platinum wire is inserted, is used without potassium chlorate, and the procedure of sample-taking can be markedly simplified.

Zusammenfassung

Ein Wägeröhrchen für die Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in flüchtigen Flüssigkeiten wurde beschrieben. Es besteht aus durchsichtigem Quarz und enthält ein Stückchen Platindraht. Es wird ohne Kaliumchlorat verwendet. Die Probenahme ist erheblich vereinfacht.

Résumé

Les auteurs ont conçu un tube permettant de prélever de peser et les liquides volatils pour le microdosage du carbone de l'hydrogène et de l'azote. Le tube est en quartz transparent dans lequel est serti un fil de platine; il peut être utilisé sans chlorate de potassium et permet de simplifier d'une façon sensible l'opération de prélèvement de l'échantillon.

References

[1] *V. A. Aluise*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 56 (1938).

[2] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ., Japan **11**, 24 (1953); **17**, 13 (1955); cf. *K. Hozumi* and *S. Amako*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 230.

[3] *W. Zimmermann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 888.

Institute for Organic Chemistry, Analytical Section, University of the Saar, Saarbrücken, Germany

The Effect of Some Organic Solvents on the Turbidimetric Analysis of Tertiary Butyl Alcohol

By

M. R. F. Ashworth

With 1 Figure

(Received July 19, 1959)

In a previous publication[1], a method for turbidimetric analysis of tertiary butyl alcohol in aqueous solution was described, based on reaction with a mercuric sulphate/sulphuric acid reagent. The present work has been undertaken to examine the effect on the turbidity of a number of commonly encountered organic liquids, completely or partly miscible with water. It has had a two-fold purpose, namely;

1. to investigate possible interference with the method by the compounds.

2. eventually to find a suitable reaction medium of water and a non-interfering solvent which would permit extension of the turbidimetric method to the analysis of the tertiary alcohol in liquids poorly miscible with water.

Experimental

Reagents: Mercuric sulphate. 4 g mercuric oxide were dissolved in 50 ml approximately 6 *N* sulphuric acid and the solution diluted to 200 ml.

Sulphuric acid. 8.78 *N* solution in water.

Tertiary butyl alcohol. 2.52 g were diluted to 1 litre and 5 ml of this solution further diluted to 1 litre, thus yielding a final solution containing 12.6 μg/ml.

Various organic liquids, purified by simple distillation.

Procedure: Mixtures in various proportions of the above reagent solutions, an organic liquid and water were prepared in test-tubes and the light absorption measured with a colorimeter (Electrosynthèse, using filter 2, i. e., Ilford 622 with maximum transmission at about 460 nm).

The tubes were then placed in a darkened bath of boiling water and after 5 minutes the light absorption remeasured on the solution. Results are expressed as differences in light absorption between initial and heated solution. Some observations were made also after longer heating periods.

Results

In Absence of Tertiary Butyl Alcohol

From preliminary work it was evident that all the organic liquids studied interacted with the mercury reagent in some way. This was expected with formic acid, through its reducing action on the mercuric compound; and with isopropanol and the lower ketones.

Under the conditions used (2 g HgO/litre in 1.32 *N* sulphuric acid and 8 g HgO/litre in 2.17 *N* acid), reproducible turbidities were rarely obtained, but more usually precipitates with sensibly clear supernatant liquids. Only with ethanol was an approximate proportionality between turbidity and concentration observed, in the range from about 1 to 20% alcohol by volume. The lower ketones yielded no precipitates or turbidities at higher concentrations, but fairly intense turbidity formation set in at about 0.05 vol.-%, diminishing with still further dilution. This phenomenon of a maximum turbidity at a certain concentration was shown also, although less markedly, by propanol, isobutanol and even isopropanol with one or other of the reagents. Some inhibition of interaction evidently occurs at high concentration of the organic liquid.

In Presence of Tertiary Butyl Alcohol

Some results, mostly based on at least duplicate measurements, are shown in Tables I and II. Evidently, the analysis of the tertiary alcohol would not be disturbed by the presence of even a 500 times greater amount of most of the liquids studied, nor, in a few cases, by even a 5000–10000 times greater quantity. Formic acid would be tolerable in 25–250 times greater amount. Isopropanol and the ketones interfere more seriously, although, with the last-named, using the more dilute mercury reagent, almost 100-fold excess would be tolerable. It is probable that by regulation of the reaction conditions, e. g., the concentration of mercury and of sulphuric acid, the specificity of the method for tertiary butyl alcohol could be further improved, especially with regard to the ketones and isopropanol.

For the second aspect of the investigation, namely, the choice of a suitable solvent mixture for the reaction, all the more volatile solvents and those inhibiting turbidity excluded themselves from consideration. The most promising from Tables I and II appeared to be acetic or propionic acids, ethylene glycol and possibly propylene glycol or ethyl

Table I. Effect of Various Organic Solvents on Turbidity Development

2 g HgO/litre; 1.32 *N* sulphuric acid; 2.52 mg tertiary alcohol/litre; 100°

Optical Densities

Solvent	Vol/Vol ratio of solvent/tert. alcohol																
	62 500	31 250	10 000	6250	5000	2500	500	250	125	100	83.3	62.5	50	31.3	25	15.6	6.25	3.6
CH_3OH		2.53	3.18		3.27													
C_2H_5OH	3.14	3.22																
n C_3H_7OH	0		0			2.83	3.29											
i C_3H_7OH	3.65			1.56			3.95			3.67								
n C_4H_9OH		2.10	3.09															
s C_4H_9OH			1.03		2.46	2.93												
i C_4H_9OH		0.98	2.65		3.00													
HCOOH	6.54					0.40		1.03	2.95			3.35		3.22				
CH_3COOH	3.86	3.77																
C_2H_5COOH	3.91	3.61																
Dioxan	1.46	3.23	3.29															
Ethyl cellosolve	0.60																	
Ethylene glycol	3.65	3.61																
Propylene glycol	1.13	3.12																
Acetone						0		0							6.91		3.83	3.73
Butanone								0	0		2.56	3.18		3.86				
$CH_3CO\ i\ C_3H_7$						0		0				3.15						

Normal values (3.35–3.59) to right of the line

Table II. Effect of Various Organic Solvents on Turbidity Development

8 g HgO/litre; 2.17 *N* sulphuric acid; 2.52 mg tertiary alcohol/litre; 100°
Optical Densities

Solvent	Vol/Vol ratio of solvent/tert. alcohol														
	62 500	31 250	10 000	5000	2500	1250	500	250	125	100	62.5	50	25	6.25	3.6
CH_3OH		3.38	4.28	4.18											
C_2H_5OH	4.25	5.11	4.66	4.38											
$n\ C_3H_7OH$	o	6.54	5.29	5.00	4.82										
$i\ C_3H_7OH$										5.03		4.87	4.88		
$n\ C_4H_9OH$		4.90	4.62	4.83											
$s\ C_4H_9OH$			0	3.53											
$i\ C_4H_9OH$		4.32													
HCOOH	Very high					3.93	4.11								
CH_3COOH	5.46	5.11	4.72												
C_2H_5COOH	5.32	5.11	4.83												
Dioxan	4.28	4.72													
Ethyl cellosolve	5.38	4.94													
Ethylene glycol	5.17	4.78	4.72												
Propylene glycol	3.90														
Acetone								Very high					High	6.16	5.02
Butanone							3.65	5.43	5.05						
$CH_3CO\ i\ C_3H_7$							3.97								

Normal values (4.43-4.67) to right of the line

cellosolve with the more concentrated mercury reagent. All of these augment turbidity instead of inhibiting or suppressing it. Principal interest was centred on acetic acid as the most available and suitable solvent for both organic liquids and the mercury reagent (ethylene glycol is unfortunately immiscible with non-polar solvents). An investigation was first made of the effect of acetic acid on the optimum sulphuric acid

Table III. Effect of Sulphuric Acid Concentration on Turbidity Development in Presence of Ethylene Glycol and Acetic Acid

Optical Densities 5 min./100°

Solvent → / Sulphuric acid Concentration ↓	Water	2 g HgO/litre 2.52 mg tertiary alcohol/litre		2 g HgO/litre	8 g HgO/litre 1.26 mg tertiary alcohol/litre	
		20% ethylene glycol	40% acetic acid	70% acetic acid	Water	50% acetic acid
0.46 *N*	0.89	0.68	1.69	2.01		
0.63 *N*	1.81	1.24	2.40	2.79		
0.88 *N*						1.85
0.98 *N*	2.96	2.34	3.37	3.29		
1.32 *N*	3.49	3.59	4.17		1.95	2.40
1.48 *N*					2.19	
1.67 *N*	2.79	3.65	4.18	3.41	2.28	2.75
1.82 *N*					2.53	2.88
2.02 *N*	1.85	3.84	4.32	3.29		
2.19 *N*	0	0.99	2.75		2.53	2.93
2.36 *N*	0	0.11	0.58	3.29		
2.50 *N*					2.04	2.81
2.63 *N*				3.41		
2.85 *N*					1.44	2.79
2.94 *N*				2.91		
3.52 *N*				2.34		2.46
4.41 *N*						2.37

concentration for maximum turbidity and some data are shown in Table III. The optimum sulphuric acid concentration is higher than with the aqueous solvent and the curve of this concentration against turbidity is flatter. A single series of results with ethylene glycol shows a similar effect.

Calibration curves using various amounts of acetic acid are shown in Fig. 1. Up to 50% acetic acid results in increased steepness of curve and sensitivity. 70% acid (the upper limit for solubility of the mercuric sulphate) appears to show little advantage over the curve for 50% and has, further, a marked null value. It could conceivably help where the highest miscibility with water-insoluble solvents is desired. Some calibration curves were also obtained with 20 and 50% acetic acid contents,

using the more concentrated mercury reagent (8 g HgO/litre). These indicate surprisingly that whereas 20% acid leads to increased turbidity and sensitivity over the whole range of concentration of tertiary alcohol studied (up to about 3.5 mg/litre), 50% acid is slightly inferior to it,

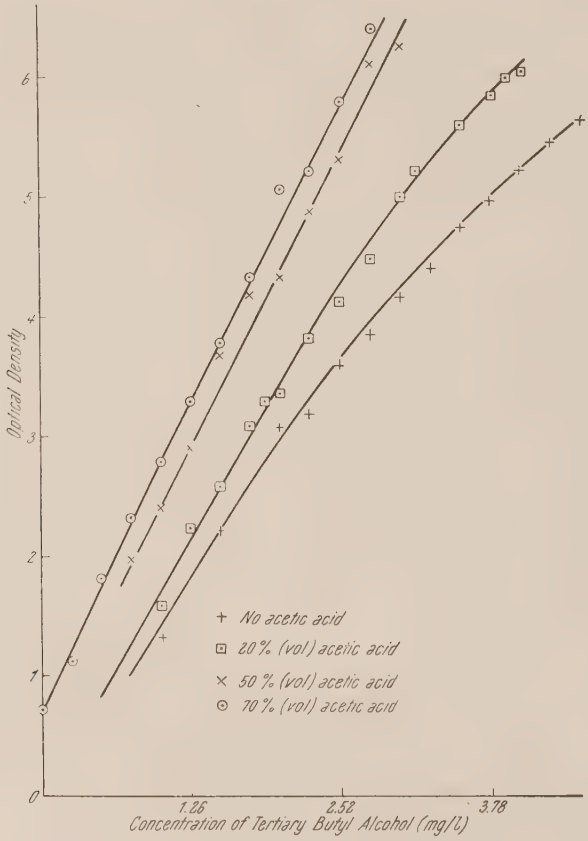


Fig. 1. 1.32 *N* sulphuric acid. 2 g HgO/l. After 5 mins

especially at higher tertiary alcohol concentrations. It is hoped to examine this point more fully.

Using a 50–70% acetic acid solvent, it should be possible to examine the effect of solvents poorly miscible with water, such as hydrocarbons or halogen compounds and so to extend the turbidimetric method to the analysis of small amounts of tertiary butyl alcohol in a wide range of liquids.

The nature of the interaction yielding turbidity augmentation with acetic acid and some of the other liquids, is not clear. As was mentioned

Table IV. Disappearance of Turbidity in UV Light

2.52 mg tertiary butyl alcohol/litre; 5 min/100°, then placed 20 cm from 250 watt lamp

Optical Densities after t min. exposure

Organic Solvent ↓		t →	2 g HgO/litre, 1.32 N H_2SO_4							8 g HgO/litre, 2.17 N H_2SO_4						
			0	2	4	6	8	10	20	0	2	4	6	8	10	20
—			2.96	0.13	0					4.62	1.03	0.11	0.09	0		
Acetic acid	20%	....								5.67	1.85	0.46	0.24	0.21	0.19	0.16
	28%	....	4.11	1.17	0.22	0.17			0.17							
	40%	....	5.11	1.81	0.44	0.25	0.16	0.22	0.16							
	56%	....	5.8	5.4	2.0	1.4	0.9	0.6	0.34							
Propionic acid	20%	....								5.62	2.75	1.24	0.67	0.46	0.32	0.22
	40%	....	4.52	2.86	1.99	1.46	1.31	1.24	1.10							
	56%	....	6.54	6.35	6.19	6.08	5.94									
Ethylene glycol	20%	....								6.30	5.94	5.67	5.57	5.57	5.50	
Ethyl cellosolve	20%	....								6.08	5.53	(separation of precipitate)				

in the previous publication[1], turbidities in aqueous solution clear rapidly in sunlight or UV light from a lamp. The results of some trials made on this clearing in the presence of several organic liquids are in Table IV. It is evident that with ethylene glycol, ethyl cellosolve and with propionic acid in higher concentration, a marked solvent contribution takes place; the first two show only a very limited clearing. Acetic acid brings the smallest deviation from the results in water, but, even here, clearing is not complete, so that the turbidity-forming precipitates must be of different composition from those in water alone. This is a separate problem of less direct analytical interest which has not been further investigated.

Summary

The effect of a number of organic solvents on a previously described turbidimetric method for tertiary butyl alcohol has been studied. It has been shown that most of the solvents exert only a negligible influence and that good calibration curves can be obtained in 50–70% acetic acid solvent.

Zusammenfassung

Der Einfluß zahlreicher organischer Lösungsmittel auf eine früher beschriebene turbidi-

metrische Methode zur Bestimmung von tertiärem Butylalkohol wurde untersucht. Es wurde gezeigt, daß die meisten der untersuchten Lösungsmittel ohne wesentlichen Einfluß sind und daß besonders günstige Eichkurven in 50 bis 70%iger Essigsäure erhalten werden.

Résumé

Etude de l'effet d'un certain nombre de solvants organiques sur une méthode turbidimétrique antérieurement décrite pour le dosage de l'alcool butylique tertiaire. L'auteur montre que la plupart des solvants n'exercent qu'une influence négligeable et que l'on peut obtenir de bonnes courbes d'étalonnage dans l'acide acétique à 50—70%.

Reference

[1] *M. R. F. Ashworth,* Mikrochim. Acta [Wien] **1959,** 506.

Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., Imafuku, Amagasaki, Hyogo-ken, Japan

Studies on Oxygen Determination in Organic Microanalysis. I. A Modified Purification Method of Nitrogen Gas

By

Satoshi Mizukami, Tadayoshi Ieky, and **Kazue Numoto**

With 3 Figures

(Received July 30, 1959)

It has been the general procedure to apply reduced copper heated at 500° C for removing the trace of oxygen from nitrogen gas used in the microdetermination of oxygen[1]. *K. Imaeda*[2] reported the results of experiments on this method in detail.

This paper presents an improved purification method for nitrogen gas. Instead of reduced copper the authors applied Raney-nickel, about 20 g for each experiment in the dry state, prepared by treatment of Raney-alloy. This satisfactorily eliminated the oxygen in nitrogen gas at room temperature. The amount of oxygen contained in commercial nitrogen gas was measured beforehand by an oxygen determination apparatus, and thus the capacity of the Raney-nickel tube was derived. Blank values for this method have good stability, and satisfactory analyses have been obtained in many determinations.

Apparatus and Principles

The assembled apparatus is shown in Fig. 1. G is a gas holder; FL is a flow-meter; L is a Raney-nickel tube; S is a silica-gel tube; N is a soda-asbestos tube; A is an anhydrone tube; F_1 is an automatic combustion furnace[3]; the sample boat is introduced by a piece of iron sealed in a glass which is moved by a magnet (M). F_2 is a stationary furnace (900°), and is heated with a copper wire roll and Platine-Carbon[4]. Soda-asbestos and silica-gel moistened by sulphuric acid is packed into the scrubber (NS)[5]. F_3 is a furnace (115° C), which is used for heating anhydro-iodic acid. The iodine liberated from anhydro-iodic acid is quantitatively

absorbed on silver granules[6] in an absorption-funnel. F_4 is a furnace (400° C), which is used for heating silver granules. All joints are connected by means of polyethylene tubes. The flow-rate of nitrogen is adjusted to indicate 10 cm³ per minute. The sample is burned automatically by

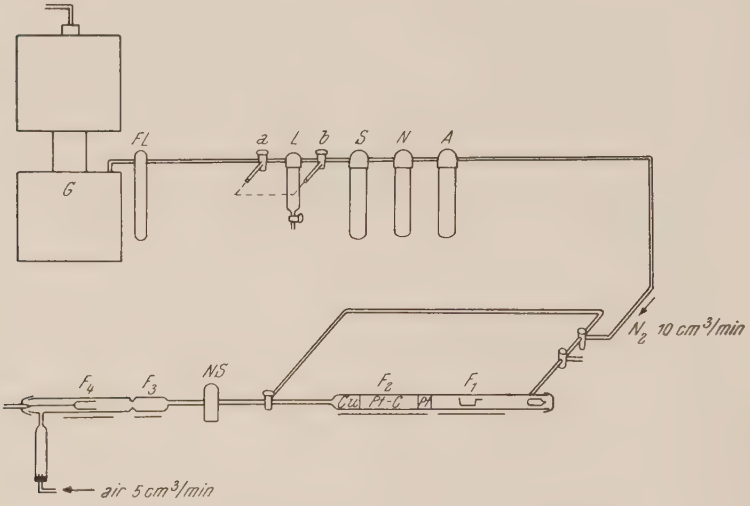


Fig. 1. Apparatus for the Determination of Oxygen

the furnace F_1 in 20 minutes and the reaction products are driven into the absorption funnel in 10 minutes, just as in the halogen-determination[7]. A complete analysis is accomplished in 30 minutes, apart from weighing the absorption funnel.

Purification of Nitrogen-Gas

To determine the amounts of oxygen in nitrogen gas, two stop-cocks *a*, *b* (Fig. 1) are directly connected by means of polyethylene tube and the content of oxygen is obtained from the weight of iodine. The results obtained are shown in Table I.

Table I. Determination of oxygen % in nitrogen gas

I (mg) in 300 cm³ N_2	O (mg)	O (cm³) 0°, 760 mm/Hg	O vol %
1.131	0.356	0.249	0.083
1.237	0.390	0.273	0.091
1.179	0.369	0.258	0.086

The Raney-nickel tube is shown in Fig. 2. When about 40 g of Raney-alloy (100–200 mesh) were developed in the usual way, about 20 g of Raney-nickel were obtained, and then it was poured into the tube with water. Water was removed by opening a stopcock at the bottom and the material was dried for 3 hours at 110–130° C. The capacity of the Raney-nickel was deduced from the results using the Dumas nitrogen determination method[8]; 6%—9% increase in the Raney-nickel is the limit, so its capacity is considered to be 1–1.8 g of oxygen. As shown in

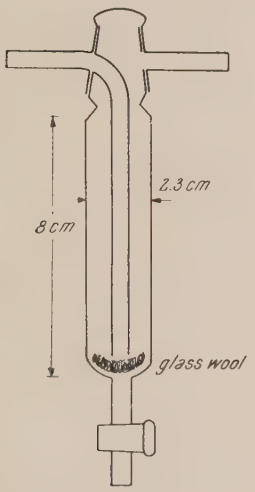


Fig. 2. Raney-Nickel Tube

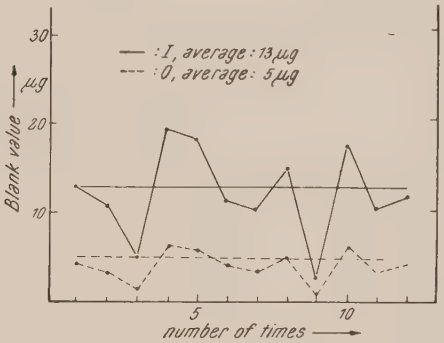


Fig. 3. Determination of Blank Values

Table I, the average amount of the oxygen in the nitrogen gas is 0.09%, so that the Raney-nickel tube may be employed for about 6–9 months. The authors have confirmed these facts experimentally. At the start of the passage of nitrogen, a small amount of hydrogen gas is released from Raney-nickel, but it has no effect on the analysis.

Results and Discussion

Blank values obtained are shown in Fig. 3, and were about 15 μg as iodine or about 5 μg as oxygen during 30 minutes (N_2 : 300 cm^3). Analytical results on various test samples are shown in Table II. By this method the trace of oxygen could easily be reduced to a negligible amount using Raney-nickel, and there was no necessity for the furnace to heat reduced copper.

The authors acknowledge the encouragement of Prof. Dr. *T. Mitsui* throughout this study.

Table II. Results of the determination of oxygen

Sample	Sample (mg)	Oxygen %		
		found	calcd.	error
Sucrose	3.790	51.25	51.42	— 0.17
	3.344	51.25	51.42	— 0.17
Benzoic acid	3.440	26.37	26.20	+ 0.17
	3.613	26.21	26.20	+ 0.01
Phenacetin	3.996	17.92	17.85	+ 0.07
	3.664	17.88	17.85	+ 0.03
Picric acid	3.802	48.54	48.88	— 0.34
	3.472	48.58	48.88	— 0.30
3-Methyl-4-chlor-5-acetamino isoxazole	3.517	18.38	18.33	+ 0.05
	3.901	18.53	18.33	+ 0.20
Sulfathiazol	3.935	12.78	12.53	+ 0.25
	4.413	12.62	12.53	+ 0.09
Dimethyl benzyl bicyclo decanon	4.273	6.20	6.02	+ 0.18

Summary

Reduced copper has been used generally for removing the oxygen in the nitrogen gas in the microdetermination of oxygen, but instead of reduced copper the authors have used about 20 g of Raney-nickel in the dry state prepared through the development of Raney-alloy, and have found that the oxygen is removed completely from the nitrogen gas at room temperature; Raney-nickel has also a much greater capacity than the reduced copper.

Zusammenfassung

Zur Reinigung des für die Mikrobestimmung des Sauerstoffs verwendeten Stickstoffs wurde üblicherweise reduziertes Kupfer verwendet. An dessen Stelle verwenden die Verfasser etwa 20 g trockenes Raney-Nickel und konnten feststellen, daß der Stickstoff damit schon bei Zimmertemperatur vollständig von Sauerstoff befreit wird. Außerdem hat Raney-Nickel eine viel höhere Kapazität als reduziertes Kupfer.

Résumé

On emploie en général le cuivre réduit pour l'élimination de l'oxygène contenu dans l'azote lors du microdosage de l'oxygène; au lieu de ce réactif les auteurs ont employé environ 20 g de nickel de Raney, à l'état sec préparé à partir d'alliage de Raney; ils ont trouvé que l'oxygène était éliminé complétement de l'azote à la température ambiante; le nickel de Raney a également une capacité d'absorption beaucoup plus grande que le cuivre réduit.

References

[1] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
[2] *K. Imaeda*, J. Pharmac. Soc. Japan **77**, 1192 (1957).
[3] *T. Mitsui*, Japan Analyst **1**, 130 (1952).
[4] *I. J. Oita* and *H. S. Conway*, Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954).
[5] *T. Mitsui*, Reported at the 11th meeting of microanalysis. Tokyo, November 1956.
[6] *K. Hozumi*, Reported at the 12th meeting of microanalysis. Kyoto, May 1957.
[7] *T. Mitsui* and *H. Sato*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1603.
[8] *S. Mizukami*, *K. Miyahara*, and *K. Numoto*, J. Pharmac. Soc. Japan **78**, 842 (1958).

Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., Imafuku, Amagasaki, Hyogo-ken, Japan

Studies on Oxygen Determination in Organic Microanalysis. II. On the Microanalysis of Oxygen by Decrease in the Quantity of Anhydro-Iodic Acid

By

Satoshi Mizukami and Tadayoshi Ieki

With 3 Figures

(Received July 30, 1959)

In the microdetermination of organic oxygen, iodometry[1] and the silver-absorption method[2] are generally applied to determine the amount of iodine liberated from anhydro-iodic acid through reaction with carbon monoxide. Since the reaction between carbon monoxide and anhydro-

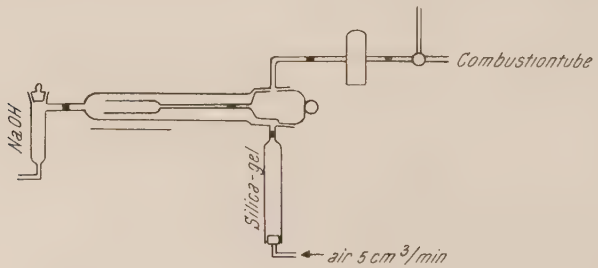


Fig. 1. The Oxidation Apparatus

iodic acid is known to be quantitative, if anhydro-iodic acid is stable in the air it should be possible to determine oxygen by the decrease in anhydro-iodic acid. The authors have confirmed the complete stability of anhydro-iodic acid by blank tests, and the oxidation apparatus was partly modified and simplified to be suitable for the above-mentioned method. The oxygen in the sample was then calculated from the decrease in amount of anhydro-iodic acid.

Apparatus and Principle

The oxidation apparatus is shown in Fig. 1.

Anhydro-iodic acid (100–200 mesh)[3] is packed in a glass funnel as shown in Fig. 2. Experiment showed that 4–4.5 g of anhydro-iodic acid is suitable. When less was used, carbon monoxide passed without reaction, and the oxygen value was lowered. The anhydro-iodic acid funnel is connected to the stopper joint, which is smeared with silicone-grease, by means of a polyethylene tube, and it is heated at 115° C in the oxidation tube. In order to prevent the counter-streaming of iodine, carbon dioxide and water, formed by the reaction between anhydro-iodic acid and carbon monoxide, the air (5 cm^3/min) is introduced into the oxidation tube through the side silica-gel tube. Two sets of anhydro-iodic acid funnels are prepared and utilized in the double-combustion method[4], just as in the halogen determination.

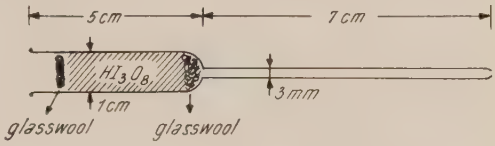


Fig. 2. Anhydro-Iodic Acid Funnel

$$15\ CO + 2\ HI_3O_8 = 15\ CO_2 + \\ + 3\ I_2 + H_2O,$$

$$1\ mg\ HI_3O_8 = 0.2354\ mg\ O.$$

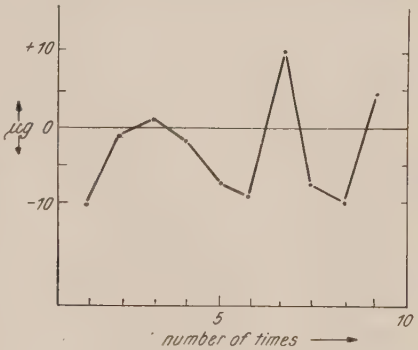


Fig. 3. Determination of Blank Values

Stability of Anhydro-Iodic Acid

The anhydro-iodic acid funnel is introduced into the oxidation tube and is heated at 115° C for 30 minutes in the stream of nitrogen (10 cm^3/min) without heating the reaction tube (Pt—C); then the funnel is weighed. The procedure is repeated and the blank values are determined. The blank values thus obtained were within $\pm 10\,\mu g$ as shown in Fig. 3. These variations are considered to be within the limit for the usual procedure on the micro-balance; it may be concluded that the heating of anhydro-iodic acid causes no change in weight. Further, even by standing overnight in the air the funnel did not show any changes in its weight.

Results and Discussion

Blank values obtained were about 33 μg as anhydro-iodic acid or about 8 μg as oxygen during 30 minutes (N_2: 300 cm^3). Analytical results

on various test samples are shown in Table I. In this method, one furnace may be removed from the oxidation apparatus generally used with iodometry or the silver absorption method; the anhydro-iodic acid is stable, and may be used for a considerable time; and satisfactory analyses are obtained over a prolonged period.

Table I. Results of the determination of oxygen

Sample	Oxygen %			
	Sample mg	Found	Calcd.	Error
Sucrose	3.706	51.11	31.42	— 0.31
	3.520	51.24	51.42	— 0.18
Benzoic acid	3.978	25.90	26.20	— 0.30
	4.033	26.04	26.20	— 0.16
Cholesterol	5.682	4.48	4.14	+ 0.34
	4.353	4.45	4.14	+ 0.31
Acetanilid	3.725	12.08	11.84	+ 0.24
	3.885	12.19	11.84	+ 0.31
Phenacetin	3.988	17.96	17.85	+ 0.11
	3.275	17.52	17.85	— 0.33
3-Methyl-4-chlor-5-acetamino isoxazole	3.708	18.32	18.33	— 0.01
	3.302	18.51	18.33	+ 0.18
3-Methyl-4-brom-5-acetamino isoxazole	3.486	14.87	14.61	+ 0.26
	4.108	14.27	14.61	— 0.34
2-Methyl-7-oxo pyrimido thiazine	4.524	8.67	8.83	— 0.16
	3.121	9.05	8.83	+ 0.22
Sulfamerazine	3.382	11.94	12.11	— 0.17
	3.244	12.18	12.11	+ 0.07
Sulfathiazole	3.206	12.79	12.53	+ 0.26
	3.731	12.71	12.53	+ 0.18
5-(N_1-acetyl sulfanyl amido)-3,4-dimethyl isoxazole	3.753	20.82	20.69	+ 0.13
	3.497	20.76	20.69	+ 0.07
Cholesteryl benzoate	3.664	6.79	6.52	+ 0.27
	5.284	6.53	6.52	+ 0.01
Anthraquinone	3.272	15.22	15.37	— 0.15
	4.209	15.29	15.37	— 0.08

Summary

Oxygen in organic compounds is determined by means of the decrease in weight of anhydro-iodic acid. Anhydro-iodic acid is stable in air and can be used for a long time. Satisfactory analyses are obtained.

Zusammenfassung

Sauerstoff kann in organischen Verbindungen durch Messung des Gewichtsverlustes der Anhydrojodsäure bestimmt werden. Diese ist an der Luft beständig und bleibt lange Zeit verwendungsfähig. Zufriedenstellende Analysenergebnisse werden erhalten.

Résumé

Le dosage de l'oxygène dans les composés organiques est effectué par la détermination de la diminution de poids de l'acide anhydroiodique. L'acide anhydroiodique est stable à l'air et peut être employé pendant des temps très longs. Des résultats satisfaisants ont été obtenus par les auteurs.

References

[1] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
[2] *T. Kono*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 461.
[3] *T. Kono, K. Sato, M. Suzuki*, and *I. Isobe*, J. Agric. Chem. Soc. Japan **29**, 942 (1955).
[4] *T. Mitsui* and *H. Sato*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1603.

CIBA Aktiengesellschaft Basel, Analytische Abteilung

Die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen durch Dampfdruckmessung

2. Mitteilung: Die Kompensationsmethode

Von

H. Gysel, W. Padowetz und **K. Hamberger**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 10. August 1959)

In einer früheren Mitteilung berichteten *Gysel* und *Hamberger*[1] über die Anwendung der direkten Dampfdruckmessung zur Bestimmung des Molekulargewichtes gelöster Substanzen. Die Methode wurde in der Zwischenzeit in der bereits angedeuteten Richtung[1] weiterentwickelt und im folgenden kann nun eine Verbesserung und Vereinfachung der Apparatur beschrieben werden.

Grundlage

Für die Auswertung der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen zur Molekulargewichtsbestimmung ist nach dem Raoultschen Gesetz die wichtige Meßgröße die Dampfdruckdifferenz zwischen reinem Lösungsmittel und Lösung. Der absolute Dampfdruck des reinen Lösungsmittels wird bei stets genau gleichen Versuchsbedingungen als Konstante eingesetzt. Die in der früheren Mitteilung beschriebenen offenen Manometerrohre, die wegen der relativ hohen Dampfdrücke eine Länge von etwa 2,2 m aufweisen müssen, können daher durch ein wesentlich kürzeres, nur Dampfdruck*differenzen* anzeigendes geschlossenes Manometer ersetzt werden. Das Schema einer solchen Apparatur zeigt Abb. 1.

Das Manometer M ist in Form eines umgekehrten U-Rohres ausgebildet, an dessen Enden die beiden Kölbchen K_1 und K_2 angeschlossen sind. In den Kölbchen befindet sich über Quecksilber luftfrei abgeschlossen einerseits das reine Lösungsmittel L_1, anderseits die Lösung L_2. Zu Beginn des Versuches steht das Quecksilber in beiden Schenkeln des Manometers auf genau gleichem Niveau N. Über dem Quecksilber im

abgeschlossenen Manometerrohr befindet sich Luft unter den Druck- und Temperaturbedingungen des Arbeitsraumes. Werden die beiden Kölbchen in ein Temperaturbad gebracht, steigt das Quecksilber im Manometer und die im Rohr abgeschlossene Luft wird komprimiert. Nach Erreichen der Versuchstemperatur steht der Dampfdruck des Lösungsmittels in den Kölbchen im Gleichgewicht mit der Quecksilbersäule im Manometer *plus* dem darüber lastenden Gasdruck der komprimierten Luft. Da dieser Druck in beiden Schenkeln der gleiche ist, zeigt die Differenz der beiden Quecksilbermenisken direkt die Dampfdruckdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel an.

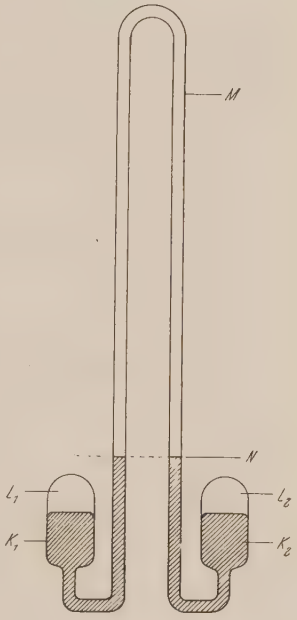


Abb. 1

*Apparatur**

Abb. 2 zeigt die Apparatur**. Das Manometer *1* wird aus einer starkwandigen Kapillare mit 1 mm Lumen gebogen***. Die beiden Kapillaren *3* der Ansatzstücke sind aus gleichem Material. Form und Größe der Kölbchen *4* sind aus der Abbildung ersichtlich. Ihr Volumen beträgt je zirka 3 ml. Die Kapillaren *5* besitzen ein Lumen von nur 0,7 mm und sind zu einer Schlaufe gebogen, um ein Abreißen des Quecksilberfadens zu verhindern.

Die Verbindung zwischen Manometer und Ansatzstücken erfolgt durch spezielle Konusschliffe (Abb. 3). Die Schliffe werden durch eine Spannvorrichtung, deren Prinzip ebenfalls in Abb. 3 wiedergegeben ist, fest zusammengepreßt. An Stelle der Spannvorrichtung können auch entsprechend dimensionierte Spiralfedern verwendet werden. Die Schliffe müssen sorgfältig eingeschliffen und absolut dicht sein.

Der Verschluß der Einfüllbecher (*6* in Abb. 2) erfolgt durch einen Teflonstempel (*8* in Abb. 4), der mittels Stahlschraube *8a* fest in das konusförmig erweiterte und geschliffene Ende der Kapillare *5* eingepreßt

* Die Apparatur kann von der Glasapparatefabrik W. Büchi, Flawil, Schweiz, bezogen werden. Herrn *W. Büchi* verdanken wir wertvolle Mitarbeit bei der Entwicklung der Schliffverbindungen und Teflonverschlüsse.

** Die beiden Ansatzstücke (*2–3–4–5–6*) stehen zueinander parallel, rechtwinkelig zum Manometer und sind nur aus zeichnerischen Gründen in die Papierebene umgeklappt.

*** Es ist ratsam, zur Herstellung der Apparatur Markenglas zu verwenden. Pyrexglas hat sich bewährt.

wird. Die Metallkappe *7* ist so ausgefräst (Abb. 4), daß sie seitlich über den Rand des Einfüllbechers abgezogen werden kann.

Hinter den Manometerrohren (*1* in Abb. 2) wird eine verschiebbare Millimeterskala angebracht, so daß bei Einstellung der Nullmarke auf den tieferen Quecksilbermeniskus jeweils direkt die Druckdifferenz abgelesen werden kann.

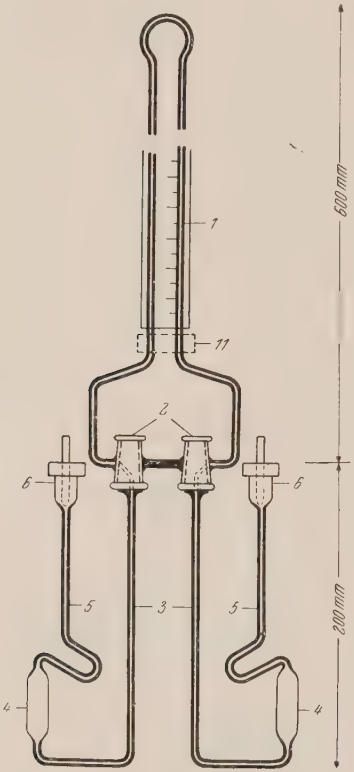


Abb. 2

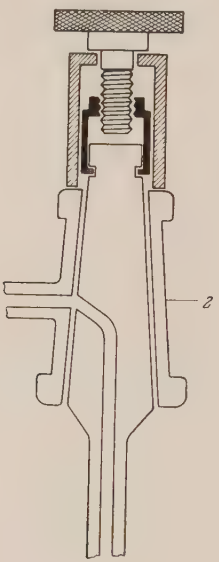


Abb. 3

Die ganze Apparatur kann bei *11* mit Hilfe eines gebohrten Korkstopfens in einer Stativklammer befestigt werden.

Ausführung der Bestimmung

Das gut gereinigte[1] und getrocknete Ansatzstück wird mit Hilfe einer einfachen Vorrichtung (Abb. 5) zunächst vollständig mit Quecksilber gefüllt. Das Quecksilber soll den offenen Einfüllbecher *6* noch etwa zu ein Viertel füllen. Mit einer 0,1-ml-Blutzuckerpipette saugt man nun das reine Lösungsmittel auf und setzt die Pipette mit ihrer eingeschliffenen Spitze in den Einfüllbecher ein, wie dies aus Abb. 5 ersichtlich ist. Die eingeschliffene Spitze wird von dem umgebenden Quecksilber so gut abgedichtet, daß man das obere Ende der Pipette ohneweiters öffnen

kann. Nun läßt man durch Betätigung der Niveaubirne *10* und des Hahnes *9* das Lösungsmittel aus der Pipette *12* in die Kapillare *5* des Ansatzstückes einlaufen. Man bringt genau 0,08 ml Lösungsmittel ein und entfernt dann bei geschlossenem Hahn *9* die Pipette. Das Quecksilber im Einfüllbecher sorgt für augenblicklichen Verschluß der Kapillare, so daß keinerlei Verdampfungsverluste eintreten können. Nun saugt man noch Quecksilber nach, bis die ganze Kapillare *5* gefüllt ist. Die Metallkappe (*7* in Abb. 4) wird über den Becher geschoben und der mit wenig Silikon gefettete Teflonstempel *8* eingeschraubt und festgezogen. Jetzt wird das Ansatzstück bei geschlossenem Hahn (*9* in Abb. 5) von der Fülleinrichtung abgenommen. Es ist darauf zu achten, daß das Quecksilber die Kapillare *3* des Ansatzstückes stets bis zur Mündung im Schliff *2* vollständig ausfüllt. Man verbindet das Ansatzstück sofort mit dem Manometer und sichert die Schliffverbindung mit der Spannvorrichtung. Das zweite Ansatzstück wird nun in gleicher Weise mit der *Lösung* gefüllt und angeschlossen. Die Einwaage von Substanz und Lösungsmittel erfolgt wie früher beschrieben[1]. Die spitz zulaufende Form des in Abb. 6 dargestellten Wägegläschens ermöglicht es, auch kleinste Mengen Lösung ohne Schwierigkeit mit der Pipette zu entnehmen.

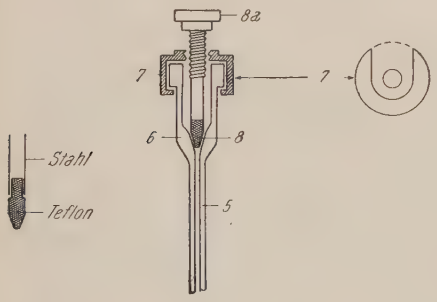


Abb. 4

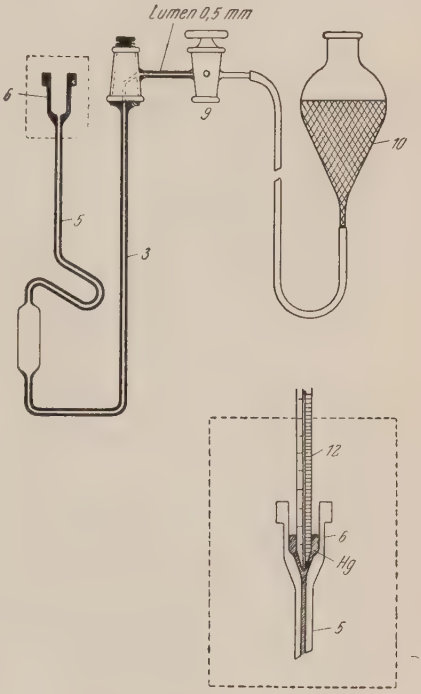


Abb. 5

Die Apparatur wird bis etwa 5 cm oberhalb der Kölbchen (*4* in Abb. 2) in einen Thermostaten eingebracht. Nach 1 bis 2 Minuten kann die Dampfdruckdifferenz abgelesen werden. Zur rascheren Einstellung ist anzuraten, mehrmals vorsichtig gegen das Manometer zu klopfen.

Die zur Berechnung nötigen Faktoren werden für die einzelnen Lösungsmittel bei der als optimal festgestellten Arbeitstemperatur[1] mit Testsubstanzen empirisch ermittelt.

Abb. 6

Vor Beginn einer Versuchsserie wird die Apparatur kontrolliert, indem *beide* Ansatzstücke mit *reinem* Lösungsmittel gefüllt und angeschlossen werden. Bei völlig symmetrischer Apparatur sollte in diesem Fall das Quecksilber in beiden Schenkeln des Manometers genau gleich hoch stehen. Treten apparativ bedingte Abweichungen auf, sind entsprechende Korrekturen zu berücksichtigen.

Bei Serienanalysen mit dem gleichen Lösungsmittel braucht das Ansatzstück mit dem reinen Lösungsmittel nicht bei jeder Bestimmung frisch gefüllt zu werden. Unter diesen Umständen benötigt eine Bestimmung etwa 20 Minuten.

Die Genauigkeit der Methode ist abhängig von der Größe des Molekulargewichtes und beträgt bei Molgewichten von 100, 300, 500 bzw. 1000 $\pm$ 2, 5, 10 bzw. 15%.

Zusammenfassung

Die bereits beschriebene Methode zur Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckmessung konnte in apparativer Hinsicht weiter verbessert werden. Durch Anwendung eines verkürzten, nur Dampfdruckdifferenzen anzeigenden Manometers ergab sich eine einfachere und leichter zu handhabende Apparatur. Die Genauigkeit der Bestimmung und der Anwendungsbereich der Methode haben sich nicht geändert. Die Dauer einer Bestimmung im Serienbetrieb beträgt zirka 20 Minuten.

Summary

The method previously described for determining the molecular weight through the vapor pressure was further improved from the apparative side. By using a shortened manometer, which indicates merely differences in vapor pressure, there resulted an apparatus which was more simple and easier to manipulate. The accuracy of the determination and the range of application were not affected. If series determinations are run, a single determination consumes around 20 minutes.

Résumé

La méthode antérieurement décrite pour la détermination des masses moléculaires par mesure de tension de vapeur a été améliorée quant à l'appareillage correspondant. L'emploi d'un manomètre plus court n'indiquant que les différences de tensions de vapeur a permis de réaliser un appareil plus simple et plus facile à manipuler. La précision de la méthode et son domaine d'emploi n'ont pas varié. La durée d'une détermination incluse dans une série est d'environ 20 minutes.

Literatur

[1] *H. Gysel* und *K. Hamberger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 254.

Aus dem Laboratorium für mikroanalytische Chemie, Ecole de Chimie, Universität Genf

Über eine akustische Kontrolle des Verbrennungsprozesses bei der Stickstoffmikrobestimmung nach Dumas*

Von

Kurt Eder

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. September 1959)

Aus Erfahrung ist bekannt, daß die Geschwindigkeit, mit der die Substanz bei der Stickstoffmikrobestimmung nach *Dumas* verbrannt wird, einen großen Einfluß auf das Ergebnis haben kann. *Pregl*[1] gibt als maximale Geschwindigkeit zwei Blasen in 3 Sekunden an. Da sich die organischen Substanzen beim Erhitzen mit Kupferoxyd sehr verschieden rasch zersetzen, ist es praktisch unmöglich, diese Phase der Stickstoffbestimmung unbeaufsichtigt zu lassen. Auch der automatische Vorschub des beweglichen Kurzbrenners bietet hierbei keinen Vorteil, da er für die meisten Substanzen zu rasch läuft. Wenn man die vorgeschriebene Verbrennungsgeschwindigkeit von zwei Blasen in 3 Sekunden einhalten will, muß man das Azotometer im Auge behalten, um die Verschiebung des Kurzbrenners der vorgeschriebenen Blasenfrequenz anpassen zu können. Am Anfang des Verbrennungsprozesses, wenn fast noch keine Gasbildung eingesetzt hat, wird man oft die Zeit noch schnell für eine Einwaage oder andere Tätigkeit ausnutzen; darüber versäumt man dann leicht die gerade beginnende Vergasung der Substanz.

Bei der Überlegung, wie man die Frequenz der im Azotometer aufsteigenden Gasblasen anders als visuell beobachten könnte, wurde folgende Beobachtung ausgenützt: Jede Gasblase, die die Quecksilberschicht im Azotometer durchbricht, erzeugt einen feinen Knack-Ton. Dieser läßt sich mit einer Tonabnehmer-Verstärker-Lautsprecher-Kombination zu einem lauten Ton, der meterweit hörbar ist, verstärken. Jeder Gasblase entspricht nun ein lauter Ton, dessen Lautstärke, wie

* Verfahren zum Patent angemeldet.

bei diesen Geräten üblich, reguliert werden kann. Die Anbringung dieses Verstärkergerätes an das Azotometer erlaubt nun, sich irgendwo im Raum mit einer anderen Tätigkeit zu befassen und doch den Verlauf der Verbrennung zu verfolgen, da jetzt die Blasenfrequenz mit dem Ohr kontrollierbar ist. Eine Änderung der Tonintervalle macht auf notwendige Manipulationen an der Stickstoffapparatur aufmerksam. Wenn man einen Verbrennungsofen mit automatischem Vorschub des Kurzbrenners benutzt, läßt sich die Regulierung der Verbrennung sogar aus der Ferne steuern. Man braucht hierzu nur einen zweiten Schalter für die Arretierung bzw. Einschaltung des Vorschubs z. B. neben der Waage anzubringen und kann nun je nach Änderung der Tonintervalle den Automat ein- bzw. ausschalten.

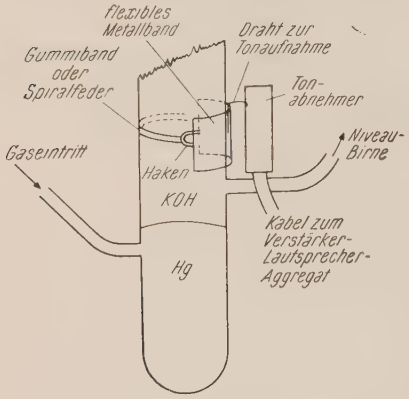


Abb. 1. Schema zur Tonabnahme am Azotometer

Versuche haben gezeigt, daß sich das Gerät auch bei anderen Arbeiten im Laboratorium verwenden läßt, z. B. bei Arbeiten mit Gasen. Es ist bekannt, daß sich Gasströmungsgeschwindigkeiten oft von selbst ändern, z. B. bei fehlerhaften Feinregulierventilen an Gasflaschen, bei Blockierungen des Gasstromes aus irgendwelchen Gründen usw. Wenn man nun wie üblich in den Gasstrom eine Gaswaschflasche, die teilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, einschaltet und an die Gaswaschflasche den Tonabnehmer anlegt, so hört man für jede Gasblase, auch wenn sie eine wäßrige Lösung durchbricht, einen lauten Ton. Auf Änderungen in der Gasströmungsgeschwindigkeit wird man durch Änderungen in der Tonfrequenz aufmerksam gemacht. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist die Kontrolle der Gleichmäßigkeit fallender Tropfen, wie z. B. bei der Mariotteschen Flasche, falls die Fallhöhe der Tropfen genügend groß ist. Die Methode versagt, wenn die zu durchbrechende wäßrige Flüssigkeitsschicht niedrig ist oder wenn die Gasblasen sehr klein sind. In vielen Fällen kann man sich dann so helfen, daß man das Gas eine niedrige Schicht Quecksilber durchbrechen läßt.

Die Tonabnahme am Azotometer bzw. einer Gaswaschflasche geschieht mit Hilfe eines Tonabnehmers, wie er bei Pickups verwendet wird. An Stelle des Saphirs befindet sich ein rechtwinklig nach unten gebogener Draht oder Metallstreifen.

Das nach unten gebogene Drahtende wird mit Hilfe eines flexiblen Metallbandes, das durch den Zug einer Spiralfeder oder eines Gummibandes

an die Wand des Azotometers angepreßt wird, an die Glaswand gedrückt. Man kann auch den Tonabnehmer in einen entsprechend konstruierten Halter, der seinerseits auf verschiedene Art an die Glaswand befestigt werden kann, einsetzen. Vom Tonabnehmer führt ein Kabel geeigneter Länge zu einem Verstärkergerät, wozu man z. B. auch einen Radioapparat verwenden kann.

Zusammenfassung

Durch Anwendung eines Tonabnehmer-Verstärker-Lautsprecher-Aggregates lassen sich Gasströmungsgeschwindigkeiten akustisch kontrollieren.

Summary

Rates of gas flow can be checked acoustically by means of a set-up consisting of a sound pickup, amplifier, and loud speaker.

Résumé

Il est possible de contrôler la vitesse de courants gazeux par l'emploie d'un système comprenant un récepteur de sons, un amplificateur et un haut parleur.

Literatur

[1] *Pregl-Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl. von Dr. *H. Roth*. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 91.

Aus dem Institut für physiologische Chemie und Physikochemie der Universität Kiel

Kolorimetrische Mikro-Kjeldahl-Methode mit direkter Neßlerisation zur routinemäßigen Stickstoffbestimmung

(Nitro- und Nitrosogruppen ausgenommen)

Von

H. C. Bureк*

(Eingegangen am 2. September 1959)

Quantitative Stickstoffbestimmungen erfordern einen großen Zeitaufwand, wenn man gute Genauigkeit wünscht. Auch die Mikromethoden nach *Conway* und *Malley*[1], *Parnas*[2,3] oder *Theorell*[4] konnten bisher daran nichts ändern, da die Destillation oder Diffusion recht lange dauert.

Eine direkte Neßlerisation wurde schon von *Folin* und *Denis*[5] vorgeschlagen, hat sich aber infolge der weniger günstigen Zusammensetzung des Reagens und der notwendigen größeren Stickstoffmenge nicht für Routineuntersuchungen geeignet. Auch das Verfahren nach *Schaffer* und *Sprecher*[6] ist trotz direkter Farbbildung für große Versuchsreihen noch zu langwierig, da das Wasser vorsichtig abgedampft und die Gläser zugeschmolzen werden müssen. Eine neuartige Anordnung von *Ma* und Mitarbeitern[7] hat den Nachteil, daß man viele verschiedene Reagenzien in kleinen Mengen zusammengeben muß, daß die Veraschung 1 Stunde dauert und daß anschließend destilliert werden muß.

Daher haben wir eine zeitsparende Methode der Stickstoffbestimmung erarbeitet, die die Analyse sehr zahlreicher trockener oder flüssiger Proben bei hinreichender Genauigkeit in kurzer Zeit gestattet.

Reagenzien:

Schwefelsäure, stickstofffrei ($d = 1{,}84$);

Natronlauge, 5-n;

Wasserstoffperoxyd, 30%ig;

Neßlers Reagens (Lösungen A und B), Merck Nr. 9011 und 9012; oder[8] in 106 ml Wasser: 10 g Quecksilber(II)-jodid, 7,5 g Kaliumjodid, 20 g Natriumhydroxyd.

* Anschrift des Verfassers: Pathologisches Institut der Universität Kiel.

A. Stickstoffbestimmung in festen Substanzen

Etwa 5 bis 10 mg der stickstoffhaltigen Substanz werden auf einem Deckgläschen (18 × 18 mm), das in der Bunsenflamme rechtwinklig umgebogen wurde, eingewogen und mit höchstens 10 ml Wasser quantitativ in einen Veraschungskolben aus Duranglas 50 gespült, der am Hals mit einer 50,0-ml-Meßmarke versehen ist. (Man kann auch ohne Schaden das ganze Deckgläschen in den Kolben einbringen.) Nach Zugabe von 1,0 ml Schwefelsäure ($d = 1{,}84$) und zwei oder drei Siedeperlen erhitzt man auf einem Veraschungsrost erst langsam zum Abdestillieren des Wassers, danach 10 Minuten heftig bei 240 bis 260° C. Darauf läßt man 2 bis 3 Minuten abkühlen und tropft unmittelbar in die Flüssigkeit 2 bis 4 Tropfen 30%iges Perhydrol. Nun wird erneut 10 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen füllt man auf 50,0 ml auf und entnimmt eine abgemessene Probe mit erwartungsgemäß etwa 20 bis 50 μg N_2, die man in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Nachdem man etwa 30 ml Wasser zugefügt hat, werden 2,0 ml Neßlers Reagens (bestehend aus gleichen Teilen von Lösung A und B, kurz vor Gebrauch bereitet) einpipettiert und aufgefüllt. Nach genau 15 Minuten mißt man die Extinktion mit einem Eppendorf-Photometer bei 436 nm (oder mit einem Spektral-Photometer bei 450 nm) gegen Wasser. Nach Abzug des gleichzeitig bestimmten Leerwertes wird der Stickstoffgehalt an Hand einer Eichkurve kalkuliert.

Unsere Eichung ergab folgende Werte (Mittel aus je sechs Bestimmungen):

μg N_2	20	30	40
E	0,107	0,165	0,219

(mit 20-mm-Küvette).

Der Leerwert hatte fast ausschließlich eine Extinktion von $E = 0{,}051$. Man konnte folgende Beziehung der Berechnung zugrunde legen:

$$E' \cdot 182{,}7 = \mu g\ N_2 \text{ in der Probe,}$$

wobei E' die Extinktion E der Probe nach dem Abzug des Leerwertes darstellt.

Zur Prüfung der Genauigkeit wurden Substanzen mit Stickstoff in verschiedenen Bindungsformen verascht:

1. Aneurinphosphat-hydrochlorid: 6 Bestimmungen:

13,58% N_2 ber.,
13,65% N_2 gef.

2. Alanin: 12 Bestimmungen:

15,7% N_2 ber.,
15,5% N_2 gef.

3. Glutaminsäure: 6 Bestimmungen:

9,54% N_2 ber.,
9,50% N_2 gef.

B. Stickstoffbestimmung in Flüssigkeiten

Man pipettiert von der stickstoffhaltigen Flüssigkeit eine Probe, die erwartungsgemäß 20 bis 50 μg N_2 enthält, in einen Kjeldahlkolben aus Duranglas 50, der bei 50,0 ml am Hals mit einer Marke versehen ist. Die Veraschung der Probe nimmt man wie oben beschrieben vor, erhitzt auch hier nach Zugabe des Perhydrols 10 Minuten, fügt nach dem Abkühlen etwa 30 ml Wasser hinzu und stellt die Kolben für mindestens 5 Minuten in ein Eisbad. Unter gutem Umschwenken werden schnell nacheinander 2,0 ml Neßlers Reagens — nur Lösung A oder die Ersatzmischung ohne 20 g NaOH und mit nur 53 ml Wasser — und 10,0 ml 5-n Natronlauge zugesetzt, aufgefüllt auf 50,0 ml, gut durchmischt und sofort wieder ins Eisbad gestellt. Nach genau 15 Minuten wird die Extinktion wie unter Abschnitt A gemessen und der N-Gehalt berechnet. Dabei ist es wichtig, daß für beide Verfahren verschiedene Eichkurven angelegt werden müssen.

Unsere Eichung ergab folgende Werte (Mittel aus je sechs Bestimmungen) mit einer 20-mm-Küvette:

$\mu g\ N_2$	20	30	40
E	0,132	0,196	0,266

Damit ergab sich für unser Gerät die Beziehung:

$$E' \cdot 151{,}5 = \mu g\ N_2 \text{ in der Probe,}$$

wobei ebenfalls E' die gemessene Extinktion E nach Abzug des Leerwertes bedeutet.

Die Genauigkeit wurde wie unter Abschnitt A durch Veraschung von Aneurinphosphat-hydrochlorid ermittelt, von dem 20 Proben mit verschiedenen Mengen folgendes Resultat ergaben:

13,58% N_2 ber.,
13,55% N_2 gef.,

bei einer Standardabweichung von 0,09 und einem mittleren Fehler von 0,39.

Mit beiden Methoden lassen sich auch Einzelbestimmungen mit guter Genauigkeit durchführen. Hierzu empfiehlt es sich, die Extinktion unmittelbar nach Zugabe des Farbreagens zu messen.

Beide Methoden wurden von uns für die verschiedensten Analysen gebraucht, so z. B. zur N-Bestimmung hergestellter organischer Präparate, zur Kontrolle der Analysenreinheit von Industriepräparaten, zur Eiweißbestimmung in Inkubationsmedien usw. Dabei konnte eine Person in

etwa 2 Stunden 24 Analysen ausführen, wenn mit zwei Ansätzen zu je 12 Analysen gleichzeitig gearbeitet wurde. Während der Veraschung der ersten 12 Proben wurde die zweite Serie eingefüllt. Während der Veraschung der zweiten 12 Proben wurde die erste Serie kolorimetriert. Bei einer weiteren Arbeitsteilung zwischen Kolorimetrieren und Veraschen kann man eine sehr große Anzahl von N-Bestimmungen in noch kürzerer Zeit mit wenig Personal durchführen, was bisher in dieser Form nicht möglich war.

Zusammenfassung

Es wird je eine kolorimetrische Mikro-Kjeldahl-Methode zur Bestimmung von Stickstoff in Substanzen oder Lösungen beschrieben. Sie eignen sich vornehmlich zur routinemäßigen Stickstoffbestimmung, da man in relativ kurzer Zeit eine große Zahl von Proben untersuchen kann. Die Methode arbeitet mit guter Genauigkeit. Die verwendeten Proben enthielten zwischen 10 und 50 μg N_2.

Summary

A colorimetric micro-Kjeldahl method is described for determining nitrogen in materials or solutions, respectively. These procedures are particularly suitable for routine determinations of nitrogen since many samples can be analyzed in a relatively short time. The method is accurate. The samples studied contained between 10 and 50 μg N_2.

Résumé

Description d'une méthode microkjeldahl colorimétrique pour la détermination de l'azote dans des solutions. Elle est principalement appropriée aux déterminations en séries au cours desquelles il est possible d'analyser un grand nombre d'échantillons pendant un temps relativement court. La méthode a une bonne précision. Les prises d'essai prélevées contiennent entre 10 et 50 μg N_2.

Literatur

[1] *E. J. Conway* und *E. O'Malley*, Biochem. J. **36**, 655 (1942).
[2] *J. K. Parnas* und *J. Heller*, Biochem. Z. **152**, 1 (1924).
[3] *J. K. Parnas* und *A. Klisiecki*, Biochem. Z. **173**, 224 (1926).
[4] *T. Theorell*, Biochem. Z. **248**, 246 (1932).
[5] *O. Folin* und *W. Denis*, J. Biol. Chem. **26**, 473 (1916).
[6] *F. L. Schaffer* und *J. C. Sprecher*, Analyt. Chemistry **29**, 437 (1957).
[7] *T. S. Ma*, *R. E. Lang* und *J. D. McKinley*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 368.
[8] „Photometrische Methoden in der medizinischen Chemie" Fa. Leitz, 1953, S. 20.

The Weizmann-Institute of Science, Mikroanalytisches Laboratorium, Rehovoth, Israel

Eine neue Methode zur jodometrischen Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen

Von

E. Meier

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. September 1959)

Eine jodometrische Methode zur Chloridbestimmung in Blutplasma wurde vor einigen Jahren von *King* und *Bain*[1] beschrieben. Danach wird das Plasma mit Silberjodat umgesetzt und gleichzeitig enteiweißt. Nach Abtrennung des Niederschlages wird das Filtrat mit Kaliumjodid versetzt und mit Thiosulfat titriert. Die Eigenlöslichkeit des Silberjodats begrenzt den Wert dieser Methode.

Kürzlich haben *Sokolova* und *Loseva*[2] empfohlen, die bei der Verbrennung organischer Substanz freigesetzten Halogene in einer Kaliumjodidlösung zu absorbieren und das dabei gebildete elementare Jod zu titrieren. Hierbei wird jedoch der bei der vorerwähnten Methode gegebene Vorteil des sechsfach größeren Jodäquivalents nicht ausgenützt.

Die von uns ausgearbeitete Methode beruht auf der Verbrennung der organischen Substanz im Sauerstoffstrom über Platinasbest, der Umsetzung des elementaren Halogens mit festem Silberjodid bei 200° C und der Absorption der äquivalenten Jodmenge in einem mit Natronlauge benetzten Perlenrohr. Die alkalische Jodlösung wird dann mit Brom oxydiert und nach Zugabe von Kaliumjodid und Säure mit Thiosulfat titriert. Somit entsprechen hier einem Grammatom Halogen sechs Grammatome Jod.

Apparatur

Wir verwenden eine automatische Verbrennungsapparatur, Typ HEU, der Firma E. Bühler, Tübingen, die mit einem beweglichen Ofen, einem 30-cm-Langofen und überdies mit einem Ofen von 18 cm Länge und 18 mm Innendurchmesser für das mit Silberjodid gefüllte Reaktionsgefäß

ausgestattet ist. Ein zirka 60 cm langes Quarzrohr (Abb. 1) mit einem Innendurchmesser von 9 bis 10 mm und einem seitlichen Ansatz zur Sauerstoffzuführung ist an seinem Ende mit einem NS 10/30 versehen und wird mit einer 30 cm langen Schicht von Platinasbest (*2*) gefüllt, die beiderseits mit Quarzwolle (*1*) fixiert wird. Für die quantitative Umsetzung ist es von Wichtigkeit, daß diese Katalysatorschicht den ganzen Querschnitt des Verbrennungsrohres gut ausfüllt und so eine innige Berührung des Verbrennungsgemisches mit dem Platinasbest gewährleistet ist. Dieser wird mit Hilfe des Langofens (*6*) auf 1050° C gehalten. An den

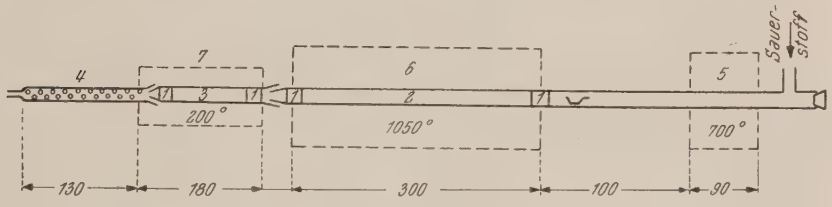


Abb. 1

Schliffkern des Verbrennungsrohres schließt sich das Reaktionsrohr. Es ist 18 cm lang, 6 bis 7 mm weit und trägt beiderseits einen NS 10/30. Es wird mit einer zu beiden Seiten durch Quarzwolle (*1*) fixierten, 9 cm langen Schicht von präpariertem Silberjodid (*3*) gefüllt und mit Hilfe des Reaktionsofens (*7*) auf 200° C erhitzt. Die dort frei werdenden Joddämpfe werden in dem 20 cm langen, 8 mm weiten, mit Glaskugeln von 3 bis 4 mm gefüllten und mit Natronlauge benetzten Absorptionsrohr (*4*) aufgefangen, dessen Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, in die wir ein kleines Stückchen Platindraht einlegen, um ein besseres Ausfließen zu ermöglichen.

Reagenzien

1. *Sauerstoff* aus einer Stahlflasche.

2. *Platinasbest:* 50%iger Platinasbest wird über Nacht in verd. Salpetersäure stehen gelassen, abfiltriert, gewaschen und geglüht.

3. *Silberjodid:* Zu einer Lösung von 17 g Silbernitrat in 100 ml Wasser gibt man unter Rühren so viel gesättigte alkoholische Jodlösung, bis starke Braunfärbung auftritt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 120° C getrocknet. Das Silberjodid wird dann leicht zerdrückt und in einer braunen Flasche aufbewahrt.

4. *Natriumacetat:* 20%ige, wäßrige Lösung.

5. *Bromlösung:* 8 ml Brom werden in einer 10%igen Lösung von Natriumacetat in Eisessig auf 1000 ml gelöst.

6. *Schwefelsäure*, 2-n.

7. *Kaliumjodid*, p. a.
8. *Natronlauge*, 20%ig.
9. *Ameisensäure*, p. a.
10. *Stärkelösung*, 1%ig.
11. *Thiosulfatlösung*, 0,02-n, eventuell 0,005-n.

Arbeitsvorschrift

1 bis 3 mg Substanz werden in ein Platinschiffchen eingewogen und im Sauerstoffstrom (16 bis 20 ml/min) in etwa 10 Minuten verbrannt. Man glüht 10 Minuten nach und spült weitere 10 Minuten im Sauerstoffstrom. Die Temperatur des Langofens soll 1050° C, die des beweglichen Ofens 700° C und die des Reaktionsofens 200° C betragen. Der Inhalt des vor der Analyse mit Natronlauge befeuchteten Absorptionsrohres wird in einen Erlenmeyerkolben mit Schliff gespült, in den man vorher 5 ml Natriumacetatlösung gebracht hat. Nach dem Spülen läßt man 7 ml Bromlösung durch das Absorptionsrohr in den Erlenmeyerkolben nachfließen und wäscht nochmals mit Wasser nach. Nach 5 Minuten reduziert man das überschüssige Brom mit Ameisensäure, gibt nach weiteren 5 Minuten eine Spatelspitze Kaliumjodid und 5 ml 2-n Schwefelsäure zu, verschließt den Kolben und titriert schließlich nach weiteren 3 Minuten das freigesetzte Jod mit Thiosulfat.

Tabelle 1. Analysenergebnisse

	Einwaage mg	ml 0,02-n Thiosulfat	Halogen gef. %	Halogen ber. %
Dinitrochlorbenzol	2,970	4,36	17,36	17,50
	3.145	4,63	17,37	
Semicarbazid · HCl ...	1,540	4,15	31,85	31,78
	2,386	6,41	31,76	
Benzidin · HCl	2,341	5,50	27,77	27,57
	3,038	7,03	27,26	
Hexachlorbenzol	1,815	11,43	74,44	74,70
	1,369	8,62	74,42	
Bromchlorbenzol	3,619	11,22	18,32 Cl	18,50
			41,30 Br	41,75
Brombenzoesäure	3,037	4,54	39,83	39,75
	2,558	3,82	39,78	
Bromphenol.....	3,239	5,61	46,14	46,19
	5,050	8,74	46,14	

Die Bestimmung der Halogene nach dem angegebenen Verfahren wird von etwa anwesendem Schwefel gestört. An einer Methode für dessen Bestimmung wird derzeit gearbeitet.

Sofern es sich um die Bestimmung organisch gebundenen Halogens handelt, genügt zur Füllung des Verbrennungsrohres Quarzwolle. Hingegen ist die Verwendung eines Platinkatalysators unerläßlich, wenn Hydrochloride vorliegen. Diese geben ohne Platinkatalysator selbst bei einer Temperatur bis zu 1200° C zu niedrige Werte.

Um bei Inbetriebnahme einer neuen Rohrfüllung anfänglich zu niedrige Resultate zu vermeiden, ist es zweckmäßig, zunächst zwei Verbrennungen uneingewogener, halogenhaltiger Substanzen durchzuführen. Wir verbrennen auch vor jeder neuen Analysenserie eine ungewogene Substanzprobe.

Herrn *W. Levy* möchte ich für seine Mitarbeit bestens danken.

Zusammenfassung

Es wird eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen beschrieben. Das bei der Verbrennung in Freiheit gesetzte Halogen wird mit festem Silberjodid in Reaktion gebracht. Das dabei freigewordene Jod wird in Natronlauge absorbiert, zu Jodat oxydiert und schließlich mit Thiosulfat titriert. Das Verfahren eignet sich besonders zur Spurenbestimmung.

Summary

An iodometric method is given for determining halogens in organic materials. The halogen set free during the combustion is brought into reaction with solid silver iodide. The iodine thus released is absorbed in sodium hydroxide, oxidized to iodate, and finally titrated with thiosulfate. The method is especially good for determining traces.

Résumé

Description d'une méthode iodométrique pour le dosage des halogènes dans les substances organiques. L'halogène libéré par la combustion réagit sur de l'iodure d'argent solide. L'iode libéré est recueilli dans une solution de soude, oxydé en iodate et finalement titré par du thiosulfate. La méthode est particulièrement appropriée au dosage de traces.

Literatur

[1] *E. J. King* und *Dorothy S. Bain*, Biochemic. J. **48**, 51 (1951).
[2] *N. V. Sokolova* und *K. T. Loseva*, Zhur. Anal. Khim. **13**, 349 (1958).

Mikroanalytisches Laboratorium, VÚOS, Pardubice-Rybitví, ČSR

Ein Schnellverfahren zur Stickstoff-Mikrobestimmung in organischen Substanzen unter Verwendung von Co_3O_4 als Verbrennungskatalysator

XXVI. Mitteilung über quantitative organische Analyse[1]

Von

M. Večeřa und **L. Synek**

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Oktober 1959)

In der Betriebspraxis der meisten mikroanalytischen Laboratorien wird zur Mikrobestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen die gasanalytische Verbrennungsmethode nach dem Prinzip von *Dumas* entweder in ihrer klassischen Durchführung nach *Pregl*[2] oder in der rascheren und verläßlicheren Modifikation nach *Zimmermann*[3] benützt.

Mit beiden Methoden haben wir in unseren Laboratorien langjährige Erfahrungen[4,5] bei der Analyse von Proben der verschiedensten Konstitution gesammelt. Bei schwer verbrennbaren oder rasch zerfallenden Verbindungen wurden präzise Resultate nach der Preglschen Methode nur dann erreicht, wenn es gelang, den Stoff gleichmäßig zu verbrennen, ohne daß die erlaubte Blasenfrequenz im Azotometer überschritten wurde. Im Laufe von 6 Jahren verwendeten wir die Zimmermannsche Modifikation der Preglschen Mikromethode, die ein bequemes Verbrennen organischer Substanzen gestattet, hauptsächlich in Verbindung mit der Zonenverbrennung[4], die bei der Verbrennung von Mikroeinwaagen verläßlich und vorteilhafter arbeitet als Methoden, bei denen das Öfchen weitergeschoben wird. Aus unseren Erfahrungen geht auch hervor, daß es beim Verbrennen im geschlossenen Raum[3] (besonders bei schwer verbrennbaren Stoffen — beobachtet z. B. an Antipyrin, Sulfathiazol) nicht vorteilhaft ist, die Verbrennungsprodukte nachträglich mit beliebiger Geschwindigkeit[3] in das Azotometer ausströmen zu lassen, da überhöhte Werte so nicht zu umgehen sind. Dies ist ein Beweis dafür, daß selbst

bei zweimaligem rascherem Überleiten über Kupferoxyd keine quantitative Verbrennung verbürgt ist. Einer vollständigen Oxydation an Kupferoxyd widersteht am meisten Methan, das in das Azotometer eindringt (festgestellt mit Hilfe des Massenspektrographen[7]) und so die Resultate erhöht. Eine bessere Verbrennung kann man durch Temperaturerhöhung und Vergrößerung der Oberfläche des Katalysators erreichen, eventuell durch Verlängerung der Verbrennungsschichte. Diese Vorkehrungen kann man aber nur in bestimmtem Maße realisieren, da eine Erhöhung der Temperatur über 750 bis 800° C nicht wünschenswert ist (Dissoziation von CO_2), durch Vergrößerung der Oberfläche und Verlängerung der Schicht der Widerstand des Rohres steigt und außerdem mehr Luft in der auswechselbaren Füllung adsorbiert wird.

Trotz langjähriger Entwicklung der Methode von *Dumas* schenkte man der Benützung anderer Verbrennungskatalysatoren als Kupferoxyd wenig Beachtung, nur *Kirsten*[9] verwendet Nickeloxyd bei Temperaturen über 1000°, bei denen Kupferoxyd nicht mehr stabil genug ist. Die Füllung des Rohres mit Mangandioxyd, wie sie *Ronzio*[10] vorschlägt, fand keinen weiteren Anklang, vermutlich weil man die Füllung nach jeder Analyse erneuern muß.

Gute Erfahrungen mit Co_3O_4 bei der Analyse von Kohlenstoff und Wasserstoff[11,12] veranlaßten uns zu Versuchen, diesen wirksamen Katalysator auch als Füllung des Rohres bei der Stickstoffanalyse zu verwenden. Co_3O_4 hat sich bereits als Zusatz zur auswechselbaren Füllung bei der Analyse schwer verbrennbarer Stoffe[14] bewährt; *Hozumi*[15] hat es als Sauerstoffquelle benützt und überschichtet damit die Substanz in dem Schiffchen.

Vor 2 Jahren haben wir in unserem Laboratorium mit der Entwicklung einer Schnellmethode zur Mikrobestimmung von Stickstoff begonnen, die allen modernen Anforderungen der Mikroanalyse entsprechen sollte, und verwendeten Co_3O_4 als Verbrennungskatalysator. Die anfänglichen Versuche wurden in einer unserer früheren Arbeiten[3] beschrieben. Gegenwärtig verwendet Co_3O_4 als Rohrfüllung zur Stickstoffbestimmung auch *Kainz*[16]. Diese Arbeit soll die Mikromethode zur Schnellbestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen im einzelnen beschreiben und eine Analyse der wichtigen Arbeitsoperationen durchführen, weiter apparative Verbesserungen erwähnen, die einen Fortschritt bedeuten. Die Universalität und Verläßlichkeit des Verfahrens sowie die Vorbedingungen zur Einarbeitung neuer Laboratoriumskräfte wurden festgestellt.

Prinzip der Methode

Die in ein Platinschiffchen eingewogene Substanz wird im Quarzrohr in langsamem Kohlendioxydstrom und unter Beigabe elektrolytisch

gewonnenen Sauerstoffs, bei katalytischer Einwirkung von Co_3O_4, eventuell unter Mitwirkung von CuO verbrannt. Zur Reduktion der Stickoxyde dient eine Schicht aus metallischem Kupfer, die in demselben Rohr oder in einem eigenen, leicht austauschbaren Rohr angebracht ist. Die Kupferschicht entfernt außerdem den Sauerstoffüberschuß. Nach Durchspülen des Rohres wird der Stickstoff im Azotometer volumetrisch bestimmt.

Vorbereitung der Katalysatoren und Prüfung ihrer Wirksamkeit

Ursprünglich haben wir als Katalysator Co_3O_4 auf Asbest[17] verwendet. Da dieser Träger unter den Arbeitsbedingungen mit der Zeit zu Staub zerfällt, was ungünstig auf die Druckverhältnisse in der Apparatur wirkt, sind wir auf Korund als geeignete Trägersubstanz übergegangen.

Herstellung des Katalysators auf Korund

35 g Korund von zirka 0,5 mm Korngröße werden in einer Porzellanschale unter Rühren mit 20 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ mäßig erwärmt. Sobald Wasser entweicht, erhöht man die Temperatur auf 600 bis 650° C und glüht den Katalysator noch weiter, solange Stickoxyde entweichen. Zwecks vollständiger Entfernung der Stickoxyde wird der Katalysator noch 3 bis 4 Stunden im Quarzrohr im Sauerstoffstrom bei 600 bis 700° C geglüht. (Bemerkung: So bereiteter Katalysator ist ebenfalls zur Füllung der Rohre für C-H-Bestimmungen geeignet.)

Die Entfernung der Stickoxyde entfällt bei Herstellung des Co_3O_4 durch thermischen Zerfall von Kobaltoxalat, wobei man ein Präparat hoher Aktivität erhält. 88 g Oxalsäuredihydrat, aufgelöst in 300 ml Wasser, vermischt man mit einer Lösung von 145 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 200 ml Wasser. Das ausgeschiedene Kobaltoxalat wird abgesaugt, mit Wasser, eventuell mit Alkohol durchgewaschen und nach Trocknen in einer Porzellanschale bei 500 bis 600° C zerlegt. Das mäßig angefeuchtete Pulver wird zu Tabletten gepreßt, die vorsichtig in einer Porzellanschale zerdrückt und auf einem Sieb (Maschengröße zirka 1 mm) von Staub befreit werden.

CuO in Drahtform. Man verwendet das gängige p. a.-Präparat, Durchmesser zirka 0,5 mm, Länge 1 bis 2 mm.

Zur Prüfung der durch ein feines Sieb (Maschengröße 0,5 mm) gesiebten Katalysatoren wurde der durch das Sieb gefallene Anteil benützt. Der Katalysator wurde in einem Quarzröhrchen von 2 mm lichter Weite auf eine Strecke von 10 mm ausgebreitet. Das Röhrchen mit dem Katalysator wurde in ein elektrisches Öfchen gelegt und die Temperatur mit einem Thermoelement reguliert und kontrolliert. In das Röhrchen wurde ein Gemisch von Methan mit Sauerstoff und Stickstoff (8,3 Vol.-% CH_4) mit einer Geschwindigkeit von 15 ml/min eingeleitet. Nach Absorp-

tion von CO_2 an Natronasbest und von H_2O an Magnesiumperchlorat wurde das restliche Gasgemisch durch Einleiten in eine Leitfähigkeitszelle mit kontinuierlich registrierendem Schreiber analysiert. Das Schema

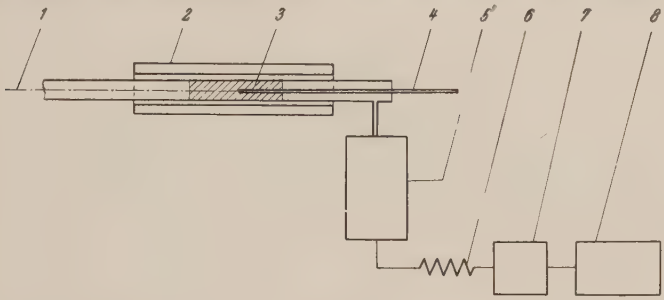


Abb. 1. Schema der Apparatur zur Prüfung der Wirksamkeit der Katalysatoren
1 Zufuhr des Gasgemisches; *2* elektrischer Ofen; *3* Katalysatorschicht; *4* Thermoelement; *5* $Mg(ClO_4)_2$ und Natronasbest; *6* Kühler; *7* Leitfähigkeitszelle; *8* registrierender Schreiber

der Einrichtung ist aus Abb. 1 ersichtlich, eine genauere Beschreibung folgt in einer späteren Arbeit über die Wirksamkeit der Katalysatoren bei weitgehender Oxydation organischer Substanzen.

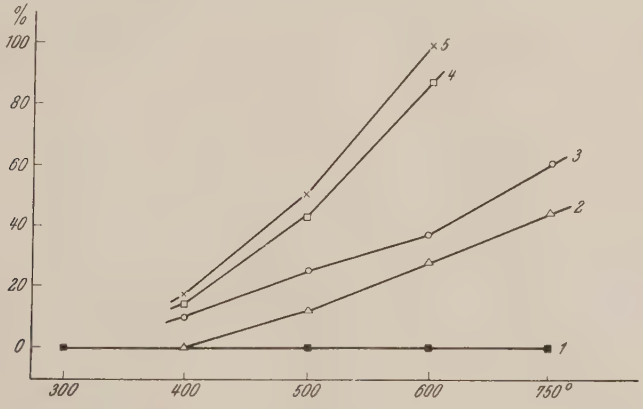


Abb. 2. Verbrennung von Methan in O_2-N_2-Mischungen über CuO und Co_3O_4. Abhängigkeit der Konversion von Methan von der Temperatur
1 CuO in N_2; *2* CuO in $O_2 + N_2$ (3 + 1); *3* Co_3O_4 in N_2; *4* Co_3O_4 in $O_2 + N_2$ (1 + 1); *5* Co_3O_4 in $O_2 + N_2$ (4 + 1)

Die erzielten Ergebnisse sind graphisch in der Abb. 2 dargestellt und zeigen die hohe Wirksamkeit von Co_3O_4 bei Verbrennung von Methan in Stickstoff sowie in einem Gemisch mit Sauerstoff im Vergleich zu CuO. Getestet wurde Co_3O_4, das wir durch thermischen Zerfall aus Kobaltoxalat hergestellt hatten.

Apparatur

Das Schema der verwendeten Apparaturen zeigen die Abb. 3 und 4. Das Kohlendioxyd wird einem mit gepulvertem Trockeneis gefüllten Dewargefäß entnommen, das ein Quecksilberüberdruckventil trägt. Der Sauerstoff wird elektrolytisch[18] aus 25%iger Schwefelsäure gewonnen und seine Menge mit Hilfe eines Rheostaten geregelt. Der Elektrolysator entspricht prinzipiell dem von *Croopper*[18] angegebenen Gerät, die Spannung an den Elektroden wird so eingestellt, daß 2 ml O_2/min freigesetzt werden. Das Verbrennungsrohr besteht aus Quarz und ist an einem Ende mit

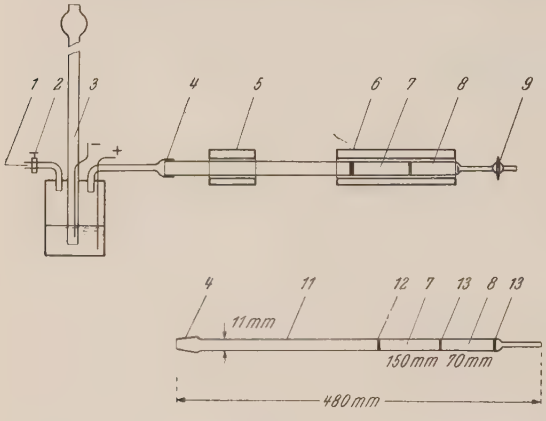


Abb. 3. Schema der Apparatur zur Mikrobestimmung von Stickstoff
1 CO_2-Quelle; *2* Schraubenquetschhahn; *3* Elektrolysator; *4* Schliffverbindung; *5* elektrischer verschiebbarer Ofen, 750 bis 900° C; *6* elektrischer Ofen, 700 bis 750° und 550 bis 600°; *7* Co_3O_4 auf Korund; *8* Kupfer in Drahtform; *9* Präzisionshahn; *10* Ableitung zum Azotometer; *11* Quarzrohr; *12* Pfropfen aus Pt-Draht; *13* Asbestschicht

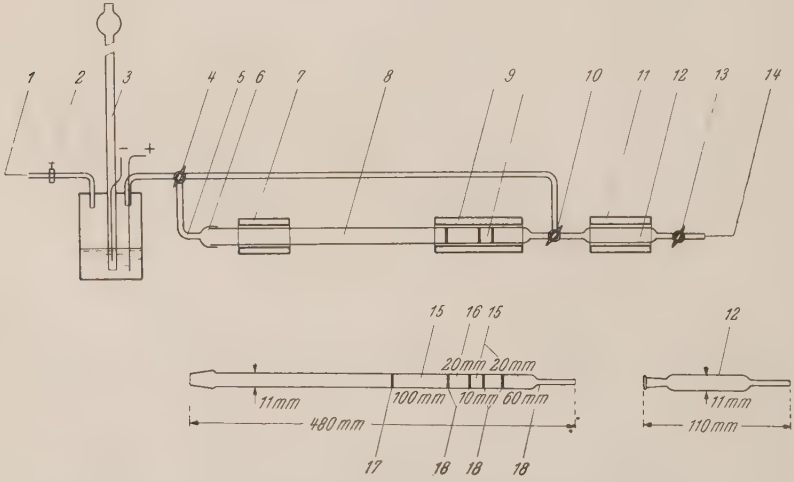


Abb. 4. Schema der Apparatur zur Mikrobestimmung von Stickstoff mit Rückspülung
1 CO_2-Quelle; *2* Schraubenquetschhahn; *3* Elektrolysator; *4* Dreiweghahn; *5* Röhrchen für die Rückspülung; *6* Röhrchen aus Polyvinylchlorid; *7* Schliff; *8* elektrischer verschiebbarer Ofen, 700 bis 750°; *9* elektrischer Ofen, 700 bis 750°; *10* Dreiweghahn; *11* elektrischer Ofen, 550 bis 600°; *12* Quarzrohr mit Cu; *13* Präzisionshahn; *14* Ableitung zum Azotometer; *15* CuO; *16* Co_3O_4; *17* Pfropfen aus Pt-Draht; *18* Asbestschicht

einem Schliffkern versehen. Die Dimensionen des Rohres und die Art der Füllung gehen aus den Abb. 3 und 4 hervor. Zum Erhitzen der Verbrennungsrohre werden Gas- oder vorteilhafter elektrische Verbrennungsöfchen verwendet, die aus keramischen Rohren mit frei-

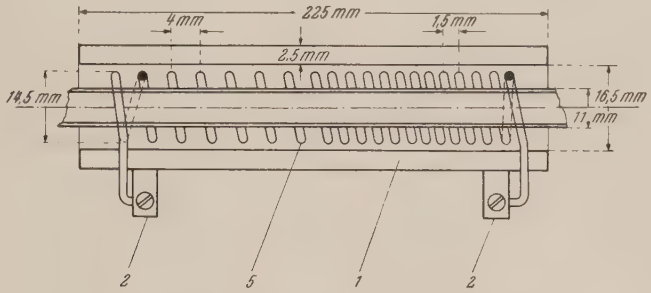


Abb. 5. Elektrischer Ofen für 750° und 600°
1 Keramisches Rohr; *2* Klammern; *3* Heizdraht

liegender Heizspirale bestehen. Die gewünschte Charakteristik der Temperatur im Verbrennungsraum regelt ein geeignet gewählter Anstieg von Windungen der Spirale. Eine ins einzelne gehende Beschreibung dieser Öfen wurde in einer der vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe[19] gegeben. Siehe auch Abb. 5. Die benutzten Azotometer waren mit Quecksilber geeicht.

Verbrennung und Ausspülung

Die quantitative Verbrennung der zu analysierenden Substanz und das vollkommene Ausspülen der Verbrennungsprodukte in das Azotometer ist nicht nur der zeitlich anspruchsvollste Abschnitt des Analysenvorganges, sondern stellt auch an Geschicklichkeit und Erfahrung die größten Anforderungen. Eine Reihe von Modifikationen der Dumasschen Methode bezieht sich gerade auf diesen Abschnitt des Verfahrens. Die Resultate der Verbrennung von Methan (Abb. 2) zeigen aber, daß die katalytische Wirksamkeit von CuO in inertem Medium sehr gering ist, und so kommt es z. B. unter den von uns gewählten Bedingungen bei 700° C praktisch zu keiner Oxydation von Methan. Erst bei Gegenwart von 75% Sauerstoff gelingt bei der erwähnten Temperatur eine ungefähr 50%ige Umsetzung des Methans. Das sind aber Bedingungen, die nur schwer bei der Bestimmung des Stickstoffs realisierbar sind; das Kupfer wäre im Laufe einiger Analysen erschöpft. Co_3O_4 verbrennt Methan weit wirksamer und der Anstieg der Konversion mit der Temperatur ist wesentlich größer als bei CuO. Co_3O_4 ist außerdem weitaus aktiver in inertem Medium (Abb. 2). Da, wie festgestellt wurde[7], gerade das Methan nicht vollständig verbrannte Produkte liefert, die scheinbar den Gehalt

an Stickstoff erhöhen, ist es notwendig, seine quantitative Verbrennung zu sichern. Dies gelingt bei Verwendung von Co_3O_4 bei 700° C unter leicht realisierbaren Bedingungen, soweit dies die Länge der Oxydationsschicht und die Oberfläche des Katalysators betrifft. Dabei gestattet die hohe katalytische Wirksamkeit des Co_3O_4, die Sauerstoffzumischung in solchen Grenzen zu halten, daß die zur totalen Oxydation des zu analysierenden Stoffes nötige Menge nicht wesentlich überschritten und die Cu-Schicht nicht stark in Anspruch genommen wird. Co_3O_4 gibt bei der Verbrennung seinen eigenen Sauerstoff ab, so daß selbst in Augenblicken rascher Verbrennung, wenn eine konzentrierte Welle von Dämpfen der verbrennenden Substanz auf die Katalysatorschicht auftrifft, eine vollständige Oxydation gesichert ist. Die Wirksamkeit von Co_3O_4 als Verbrennungskatalysator geht aus dem Vergleich der Analysenergebnisse der Tabellen 1 und 2 mit denen der Tabelle 3 hervor. Unvollständige Verbrennung verursacht zu hohe Resultate. Wenn man auch die Verbrennungszeit bei der beschriebenen Methode nicht bis auf 3 Minuten herabsetzen kann wie bei der Verbrennung in Sauerstoff[12], ist es doch gelungen, alle bisher analysierten Stoffe binnen 10 Minuten zu verbrennen. Dabei scheint es, daß nicht die Aktivität des Katalysators die Verbrennungsgeschwindigkeit begrenzt, sondern die Gefahr, daß unvollständig verbrannte Produkte infolge des Widerstandes im Rohre und infolge der geringen Strömungsgeschwindigkeit hinter das Verbrennungsöfchen gelangen. Auf diese Möglichkeit ist natürlich zu achten. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und das Tempo der Verbrennung sind so zu wählen, daß die Frequenz im Azotometer zwei Blasen pro Sekunde beträgt. Diese Frequenz muß aber nicht ängstlich eingehalten werden (Tabelle 2), da auch bei rascherer Strömung noch genaue Werte erreicht werden können.

Tabelle 1. Stickstoffbestimmung in der einfachen Apparatur. Übersicht der Analysenresultate

Substanz	% N				
	Berechnet	Gefunden			
Acetanilid	10,38	10,31	10,57	10,60	10,37
		10,27	10,48	10,31	10,44
		10,45	10,49	10,55	10,34
Barbitursäure	21,87	21,82	21,92	21,90	21,61
		22,01	21,69	22,13	21,89
		21,86	21,87	22,15	22,10
Dibenzylsulfilimin	3,65	3,55	3,70	3,70	3,77
		3,71	3,85	3,65	3,89
		3,55	3,52	3,84	3,62
Benzylthiuroniumchlorid	13,82	13,84	13,85	13,97	13,96
		13,65	13,73	13,97	13,96
		13,65	13,73	13,70	13,89

Tabelle 2. Stickstoffbestimmung in der Apparatur mit Rückspülung. Übersicht der Analysenresultate

Substanz	% N			
	Berechnet	Gefunden		
Barbitursäure	21,87	21,63	22,14	22,14
Acetanilid	10,37	10,56	10,53	10,28
Antipyrin	14,88	14,80	14,69	15,07
		14,89*	14,77*	14,78**
		14,67**		
Dinitrodiphenylamin	16,22	16,32		
Diphenylamin	8,28	8,53	8,19	
Dibenzylsulfilimin	3,65	3,54		
Stearinsäureamid	4,94	4,73		
p-Bromacetanilid	6,54	6,77		
Acet-p-toluidid	9,39	9,47		
Dinitrophenylhydrazon des Merkaptoacetophenons	16,18	16,21		
Sulfathiazol	16,47	16,42		
Piperidinpikrat	17,84	17,94		
Pikrinsäure	18,34	18,25		
Triphenylbenzotriatriazol	29,36	29,64		
Thioharnstoff	37,84	37,50		

* Frequenz der Blasen im Azotometer 3/sek.
** Frequenz der Blasen im Azotometer 4/sek.

Tabelle 3. Stickstoffbestimmung in der Apparatur mit CuO als Rohrfüllung

Substanz	% N		
	Berechnet	Gefunden	
Acetanilid	10,38	11,00	10,79
Antipyrin	14,88	15,78	
Barbitursäure	21,87	22,47	
Benzylthiuroniumchlorid	13,82	13,91	
Dinitrodiphenylamin	16,22	16,21	
Pikrinsäure	18,35	18,82	
Piperidinpikrat	17,84	18,67	
Sulfathiazol	16,47	16,80	

Die Verbrennung der im Schiffchen eingewogenen Probe im CO_2- und O_2-Strom ist bequem; es entfällt die Zugabe von Oxyden zur Substanz, so daß die Vollständigkeit der Verbrennung leicht zu kontrollieren ist. Unter den gewählten Bedingungen haben wir im Laufe zweijähriger Praxis keine koksartigen Rückstände beobachtet, die Stickstoff zurückhalten (Stickstoffkohle)[2]. Die Verbrennung im Schiffchen bietet gegenüber der Verbrennung in der auswechselbaren Füllung den Vorteil, daß die

Erneuerung dieser Füllung nach jeder Analyse und die Schwierigkeit der quantitativen Einbringung der Probe in das Rohr entfallen. Die Verhinderung der Bildung von Stickstoffkohle, die die Resultate erniedrigt, bedeutet außerdem die Ausschaltung der Möglichkeit eines Fehlerausgleichs durch unvollständige Verbrennung in der Gasphase, die ihrerseits eine Erhöhung der Werte zur Folge hat.

Das Ausspülen der Verbrennungsprodukte aus dem Rohr ist leicht, man kann mit zwei- bis dreifacher Geschwindigkeit arbeiten und der ganze Vorgang ist in 8 bis 10 Minuten beendet. Die Benützung der Rückspülung (Abb. 4) verkürzt außerdem die Zeit vor der eigentlichen Verbrennung, die nötig ist, um die Reste von Luft aus dem Verbrennungsrohr zu entfernen, auf 1 bis 2 Minuten.

Berechnung und Blindversuche

Ein pauschaler Abzug von 2% des im Azotometer gemessenen Volumens bei Benützung der Preglschen oder der Zimmermannschen Methode hat sich bei uns in der Praxis nicht bewährt, besonders nicht bei Analysen von Stoffen mit niedrigem Stickstoffgehalt. Wir subtrahieren wie *Niederl*[20] einen experimentell festgestellten Blindwert und 1,1% des abgelesenen Stickstoffvolumens. Aus dem Blindversuch, der unter gleichen Bedingungen wie die eigentliche Analyse durchgeführt wird und wobei im Azotometer vor dem Versuch der Meniskus der Lauge auf eine bestimmte Höhe eingestellt wird, ergibt sich das Gasvolumen, das einerseits durch Diffusion in das Azotometer gelangt und das anderseits aus Verunreinigungen der festen Kohlensäure stammt. In unseren Laboratorien bewegt sich dieser Blindwert zwischen 0,004 und 0,007 ml.

Arbeitsvorschrift

In ein Platinschiffchen werden 1,5 bis 4 mg Substanz eingewogen. Das Schiffchen wird in das Verbrennungsrohr bis auf 3 bis 4 cm von dem stabilen Ofen eingebracht. Elektrolysator und stabiler Ofen sind eingeschaltet. Nach Durchspülen des Rohres (5 bis 7 Minuten, bei der Apparatur mit Rückspülung 1 bis 2 Minuten) wird die Prüfung auf Mikroblasen durchgeführt; dann wird das bewegliche elektrische Öfchen eingeschaltet und in Bewegung gesetzt. Die Frequenz der Blasen (die Regulierung des CO_2 besorgt ein Schraubenquetschhahn) wird auf ungefähr zwei Blasen pro Sekunde gehalten. Das Öfchen wird so rasch vorgeschoben, daß die Verbrennung in 10 Minuten beendet ist. Danach wird das Rohr nochmals durchgeglüht, und sobald sich die Blasen verkleinern, steigert man ihre Frequenz auf vier pro Sekunde. Während 8 bis 10 Minuten bleibt die Größe der Blasen gleich wie vor der Analyse (Mikroblasen), das Azotometer wird abgeschaltet, nach 10 Minuten wird

die Temperatur abgelesen, ebenso das Volumen an Stickstoff. Die Ablesung wird in der 15. Minute wiederholt. Bei übereinstimmenden Ablesungen benützt man diese zur Auswertung, weichen die Werte voneinander ab, wird in der 18. bis 20. Minute eine weitere Ablesung vorgenommen.

Zur vollständigen Überprüfung des beschriebenen Verfahrens haben wir zwischen die Serienanalysen geeignet gewählte Testsubstanzen mit niedrigem und hohem Gehalt an Stickstoff sowie als schwer verbrennbar geltende Stoffe eingeschaltet. In der Tabelle 1 sind die Resultate aufgezeichnet, die mit der Apparatur ohne Rückspülung erzielt wurden, in der Tabelle 2 die mit der Apparatur mit Rückspülung. Die Ergebnisse der Analysen zeigen die gute Brauchbarkeit beider Verfahren.

Gesamtbewertung der Methode und Schlußbemerkungen

Die durchgeführten Versuche, Analysen mit Testsubstanzen und zweijährige Erfahrungen mit der Methode in der Betriebspraxis ergaben wichtige Schlüsse. Vor allem hat sich gezeigt, daß Co_3O_4 ein hochaktiver Katalysator für die vollständige Oxydation organischer Stoffe ist, der inert gegenüber Stickoxyden bleibt, so daß man ihn bei der katalytischen Verbrennung organischer Stoffe zur Mikrobestimmung von Stickstoff verwenden kann. Als Träger für den Katalysator ist poröser Korund geeignet, den man in entsprechender Korngröße benützen kann und der eine genügende Länge der Schicht des Katalysators gestattet, ohne daß der Widerstand des Rohres zu groß wird. Die Schicht ist homogen und unterliegt keinen Veränderungen bei langdauerndem Erhitzen, so daß eine Bildung von Kanälen unterbleibt. Dazu ist ein Korund tadelloser Qualität nötig; er darf keine wesentlichen Mengen an Alkali enthalten, die den Katalysator inaktivieren. Die gewählte Schicht des Katalysators reicht bei täglichem Betrieb für 2 bis 3 Wochen aus. Ein gewisser Nachteil von Co_3O_4 auf Korund besteht darin, daß die Quarzrohre davon angegriffen werden. Eine vorteilhaftere Art der Anwendung von Co_3O_4 besteht in einer Kombination einer kurzen Schicht von trägerfreiem Co_3O_4 mit einer Schicht von CuO, an der es zur Oxydation der Hauptmenge der Substanz kommt, wobei die Schichte aus Co_3O_4 die Aufgabe übernimmt, schwer verbrennbare Produkte zu oxydieren, eventuell in kritischen Augenblicken bei Mangel an gasförmigem O_2 ihren eigenen Sauerstoff abzugeben. Diese Art der Rohrfüllung ist sehr haltbar und überlebt gewöhnlich das Quarzrohr. Außerdem ist Co_3O_4, durch thermische Zerlegung von Kobaltoxalat bereitet, ein aktiverer Katalysator als Co_3O_4 auf einem Träger und es entfällt dessen Ausglühen zwecks Entfernung von Stickstoffoxydspuren. Aus den angeführten Gründen ist für die Betriebspraxis eine Apparatur mit kombinierter Füllung und

mit einer Einrichtung zur Rückspülung geeigneter, wobei die zur Analyse notwendige Zeit wesentlich verkürzt wird. Die Verbrennung organischer Substanzen im Schiffchen in einem $CO_2 + O_2$-Strom bietet die Vorteile einfacher Manipulation und Schnelligkeit der Verbrennung, die in einer oxydierenden Atmosphäre wesentlich rascher verläuft als in einer inerten, in der die Verbrennung koksartiger Reste nur langsam vor sich geht.

Zur Beseitigung des überschüssigen Sauerstoffes dient eine Schicht aus metallischem Kupfer, die auf 550 bis 600° C erhitzt wird. In diesem Temperaturbereich verläuft die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kupfer sehr rasch und die Reduktion von Stickoxyden ist quantitativ, wobei die Gefahr eines Zerfalls von CO_2 in CO, wie sie unlängst bei Temperaturen über 650° C experimentell festgestellt wurde[21], ausgeschaltet ist. Die gewählte Kupferschicht reicht ungefähr zur Durchführung von 150 Analysen aus, und man wechselt sie aus, wenn sie zu $^3/_4$ oxydiert ist. Die Anbringung des Kupfers in einem eigenen Rohr ist praktischer, und in Verbindung mit der Einrichtung der Rückspülung verbürgt dies eine längere Lebensdauer. Mit der Vermeidung der Schwierigkeiten beim Verbrennen durch Benützung von Co_3O_4 gewann die Methode an Verläßlichkeit, der Betrieb ist sehr einfach und die Einarbeitung auf die Methode wird leicht. Bei Verwendung zweier Azotometer und beim Wägen auf der Schnellwaage (Mettler) überschreitet die Dauer einer Analyse in der Serie nicht 30 Minuten. Soweit wir aus den erhaltenen Resultaten schließen können, arbeitet die Methode ebenso genau wie die bisher üblichen Verfahren, wobei sie universal ist und bei keiner der bisher analysierten Substanzen Schwierigkeiten auftraten. Eine objektive Bewertung der Methode soll später folgen, bis eine größere Anzahl an Resultaten vorliegen wird.

Zusammenfassung

Es wurde eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen unter Benützung von Co_3O_4 als Verbrennungskatalysator ausgearbeitet. Dieses Oxyd ist weit aktiver als das bisher verwendete CuO. Die Methode zeichnet sich durch Universalität, Einfachheit, Schnelligkeit und Verläßlichkeit im Betrieb aus. Die Dauer einer Analyse in der Serie bei Bedienung durch eine Person und bei Verwendung von zwei Azotometern beträgt 30 Minuten.

Summary

A method was developed for the micro determination of nitrogen in organic samples employing Co_3O_4 as combustion catalyst. This oxide is far more effective than CuO used previously. The method is distinguished by universality, simplicity, speed, and reliability in execution. For series analyses conducted by one person, and using two azotometers, each analysis requires 30 minutes.

Résumé

Mise au point d'une microméthode de détermination de l'azote dans les substances organiques avec emploi de Co_3O_4 comme catalyseur de combustion. Cet oxyde est beaucoup plus actif que l'oxyde de cuivre utilisé à ce jour. La méthode se signale par son universalité, sa simplicité, sa rapidité et la sureté de son emploi en usage courant. La durée d'une analyse, dans une série, avec emploi de deux azotomètres servis par une seule personne est d'environ 30 minutes.

Literatur

[1] XXV. Mitteilung: Coll. Czechoslov. Chemic. Commun., im Druck.
[2] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. Berlin: J. Springer. 1930.
[3] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1943).
[4] *M. Večeřa*, Chem. Listy **47**, 1090 (1953).
[5] *M. Večeřa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 88.
[6] *M. Večeřa*, nicht publizierte Resultate.
[7] *J. C. van Meter*, *C. W. Bailey* und *E. C. Brodie*, Analyt. Chemistry **23**, 1638 (1951).
[8] *G. Kainz*, Österr. Chem.-Ztg. **57**, 242 (1956).
[9] *W. Kirsten*, Mikrochem. **40**, 121 (1952).
[10] *A. R. Ronzio*, Ing. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 303 (1940).
[11] *M. Večeřa* und *L. Synek*, Chem. Listy **51**, 2266 (1957).
[12] *M. Večeřa*, *D. Šnobl* und *L. Synek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 9.
[13] *M. Večeřa* und *L. Synek*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun., im Druck.
[14] *P. D. Sternglanz*, *R. C. Thomson* und *W. L. Savell*, Analyt. Chemistry **23**, 1027 (1951).
[15] *K. Hozumi* und *S. Kinoshita*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 1167 (1956).
[16] *G. Kainz*, Privatmitteilung.
[17] *L. Synek* und *M. Večeřa*, Chem. Listy **51**, 1551 (1957).
[18] *F. R. Crooper*, *R. H. Reed* und *R. Rothwell*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 223.
[19] *M. Večeřa*, *B. Sekerka* und *F. Vojtěch*, Chem. Listy, im Druck.
[20] *J. B. Niederl* und *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Analysis, 2. Aufl. New York: Wiley. 1946.
[21] *K. Hozumi* und *S. Amako*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 230.

Staatliches agrikulturchemisches Laboratorium, Helsinki, Finnland

Über die maßanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen

Von

Viljo P. Hirsjärvi, Birgit Salovius und Maija Uosukainen

(Eingegangen am 8. Oktober 1959)

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um ein geeignetes Verfahren für die maßanalytische Eisenbestimmung in Futtermittelgemischen zu finden, ohne daß vorher die vorhandenen Calcium-, Mangan-, Kupfer-, Kobalt- oder Phosphationen entfernt werden müssen. Wenn man die organischen Stoffe mit Hilfe der nassen Veraschung entfernt[9], ist man gezwungen, Eisen in 50 ml 1,5- bis 2,25-n, oder, nach Reduktion des dreiwertigen Eisens, in 75 ml 1,0- bis 1,5-n schwefelsaurer Lösung zu bestimmen.

In der Literatur sind nur einzelne Mikromaßanalysen des Eisens in Gegenwart anderer Ionen zitiert. Hierbei wird angegeben, daß Kupfer stört[1,10,19]. Nach einigen Autoren stören auch Kobalt und Mangan[1,11], während diese Elemente nach anderen Autoren keine störende Wirkung ausüben[6,13]. Die Verfasser versuchten, das Eisen in seiner zweiwertigen Form mit Kaliumdichromat als Maßlösung zu bestimmen.

Um einen geeigneten Indikator zu finden, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen 1,000 mg Eisen(II) mit einer 0,005-n Kaliumdichromatlösung in einer Schwefelsäure und Orthophosphorsäure enthaltenden Lösung titriert wurde, zu der auch solche Ionen zugesetzt wurden, über deren möglicherweise störende Wirkung Klarheit erzielt werden sollte. Das Eisen(II) wurde zu dieser Lösung aus einer Mikrobürette zugegeben, wobei genau 5,00 ml einer Lösung von Mohrschem Salz abgemessen wurden, die auf 1 ml Lösung 0,200 mg Eisen enthielt und an Schwefelsäure 0,9-n war. Bei der Rücktitration wurde eine 0,005-n Lösung von Mohrschem Salz verwendet, die an Schwefelsäure 0,595-n war und deren Titer durch Titration mit 0,005-n Kaliumpermanganat- und Kaliumdichromatlösung kontrolliert wurde. Im letzteren Fall wurde der gleiche Indikator wie bei den entsprechenden Titrationen

von Eisen(II) benutzt. Bei unseren Versuchen kamen Kupfer, Kobalt und Mangan in Form ihrer Sulfate und Calcium als Carbonat zur Anwendung. Alle Chemikalien waren von p. a.-Qualität. Der Indikator wurde stets vor dem Beginn der Titration der Lösung zugesetzt. Bei der Berechnung der Analysenergebnisse wurden die Indikator- und Reduktionskorrekturen wie auch die in den verwendeten Chemikalien enthaltene Eisenmenge, die kolorimetrisch bestimmt wurde, berücksichtigt. Zum Abmessen der Lösungen wurden geprüfte Pipetten und zum Titrieren geprüfte 5-ml-Büretten mit 0,01-ml-Einteilung gebraucht. Die Ablesung der Büretten erfolgte mit einer Genauigkeit von 0,002 bis 0,005 ml. Bei Annäherung an das Umschlagsbereich des Indikators wurde langsam titriert, wobei zum Schluß nur Bruchteile eines Tropfens zur Lösung gegeben wurden. Während der gesamten Titration wurde intensiv geschüttelt. Die Titrationen wurden in einem Raum vorgenommen, dessen Temperatur gleichmäßig und ungefähr 20° C war.

Die mit verschiedenen Indikatoren durchgeführten Versuche brachten folgende Ergebnisse:

Obgleich die Indikatorkorrektur für N-Phenylanthranilsäure[15] klein war (Tabelle 1), ist diese Substanz wegen der geringen Intensität der sich bildenden Farbe und wegen des bei größeren Konzentrationen schnellen Verschwindens der Farbe weniger geeignet (vgl. [4]). Variieren der Schwefelsäuremenge verursachte sehr verschiedenartige Fehler, vergrößerte allerdings immer die Analysenergebnisse (Tabelle 2), obgleich der Fehler bei der in diesem Volumen am häufigsten in Frage kommenden Acidität, 2,0-n Säure, im Rahmen des Erträglichen lag. Zu große Werte verursacht offenbar auch in gewissem Maße ein zu geringer Phosphorsäuregehalt (vgl. Tabelle 3), obwohl nach *Syrokomsky* und *Stiepin*[15] deren Anwesenheit nicht erforderlich sein sollte. Nach *Krissanow* und *Tscherkassow*[4] vergrößert die Phosphorsäure dagegen den für den Indikatorgebrauch geeigneten Aciditätsbereich und erteilt dem Indikator einen reineren Farbton und schärferen Umschlag. Die vorliegenden Versuche erwiesen, daß Orthophosphorsäure noch größere Fehler als Schwefelsäure verursacht (Tabelle 3). Bis zu einer 0,44-n Lösung waren die Analysenergebnisse zu groß, aber bei darüber hinausliegendem Phosphorsäuregehalt zu klein. Beim Anwachsen des Phosphorsäuregehalts werden die Analysenergebnisse fortlaufend kleiner (vgl. [8]). Kobalt verursacht unter den gewählten Bedingungen keinen Fehler; auch Kupfer oder Mangan stören nicht wesentlich mehr, als man es für dieses Verfahren als zulässig ansehen kann (Tabelle 4). Etwas zu hohe Analysenresultate rühren auch in diesem Fall zum Teil von dem zu geringen Phosphorsäuregehalt der Lösung her. Bei der Titration einer mit Zinn(II)-chlorid[6] reduzierten Eisen(III)-salzlösung gab der Indikator keine Färbung.

Tabelle 1

50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) enthielt, an Schwefelsäure 2,00-n und an Orthophosphorsäure 0,25-n war, wurden mit 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung wechselnder Mengen einer 0,03%igen Lösung von Na-N-Phenylanthranilat als Indikator titriert

ml Indikatorlösung	ml 0,005-n $K_2Cr_2O_7$		Farbumschlag des Indikators
	Überschuß	Streubereich	
0,05	0,012	± 0,002	Farbe sehr schwach
0,10	0,012	± 0,002	Farbe sehr schwach
0,15	0,020	—	Farbe verschwindet schnell
0,20	0,062	± 0,002	Farbe verschwindet schnell
0,25	0,070	—	Farbe verschwindet schnell

Tabelle 2

50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und wechselnde Mengen Schwefelsäure enthielt und an Orthophosphorsäure 0,25-n war, wurden mit 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von 0,05 ml einer 0,03%igen Lösung von Na-N-Phenylanthranilat als Indikator titriert

Normalität der H_2SO_4	% Fehler		Farbumschlag des Indikators
	Mittelwert	Streubereich	
0,40	—	—	keine Farbbildung
0,75	+ 0,93	± 0,00	Farbe kaum erkennbar
1,10	+ 0,54	± 0,07	Farbe kaum erkennbar
1,40	+ 0,29	± 0,00	Farbe undeutlich
1,75	+ 0,39	± 0,14	Farbe undeutlich
2,00	+ 0,21	± 0,14	Farbe undeutlich
2,35	+ 0,55	± 0,14	Farbe undeutlich
2,65	+ 0,65	± 0,00	Farbe undeutlich

Tabelle 3

50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und wechselnde Mengen Orthophosphorsäure enthielt und an Schwefelsäure 2,00-n war, wurden wie in Tabelle 2 beschrieben titriert

mg P_2O_5	Normalität der H_3PO_4	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
260,2	0,22	+ 0,89	± 0,00
520,5	0,44	+ 0,15	± 0,14
780,7	0,66	— 0,23	± 0,21
1041,0	0,88	— 0,55	± 0,07
1301,2	1,10	— 1,07	± 0,14
1561,5	1,32	— 1,39	± 0,00
1821,7	1,54	— 2,46	± 0,00

o-Phenanthrolin-hydrochlorid eignete sich nicht als Indikator bei der direkten Titration mit Kaliumdichromat, denn sein Farbumschlag war hierbei schwierig zu erkennen (vgl. [16]); aber die Rücktitration mit Mohrschem Salz lieferte bessere Resultate. Die Indikatorkorrektur war klein (Tabelle 5). Variieren der Schwefelsäuremenge verursachte auch jetzt sehr wechselnde Fehler, verringerte allerdings immer die Analysenergebnisse (Tabelle 6); in 2,0-n schwefelsaurer Lösung war der Fehler nur geringfügig (vgl. [16]). Orthophosphorsäure wirkte bis zu 0,2-n Konzentration vergrößernd auf das Analysenergebnis ein, bei höherem Gehalt aber verkleinernd. Beim Anwachsen des Phosphorsäuregehalts wurden auch jetzt die Analysenergebnisse fortlaufend kleiner (vgl. [8,16]). Kupfer, Kobalt und Mangan verursachten unter den gewählten Bedingungen keine Fehler, aber der die Acidität verringernde Einfluß des Calciums verkleinerte deutlich das Analysenergebnis (Tabelle 8). Dies steht in voller Übereinstimmung mit den in Tabelle 6 wiedergegebenen Versuchsresultaten. Die Titration von Eisen(III)-salzlösung, die mit Zink, Zinn(II)-chlorid oder Cadmium[6] reduziert war, lieferte bei Verwendung dieses Indikators schlechte Resultate.

Tabelle 4

50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und ebensoviel Kupfer, Kobalt oder Mangan enthielt, an Schwefelsäure 2,00-n und an Orthophosphorsäure 0,25-n war, wurden wie in Tabelle 2 beschrieben titriert

Bei Anwesenheit von 1 mg	% Fehler	
	Mittelwert	Streubereich
Cu	+ 0,35	± 0,14
Co	+ 0,07	± 0,14
Mn	+ 0,28	± 0,07

Tabelle 5

Zu 50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) enthielt, an Schwefelsäure 2,00-n und an Orthophosphorsäure 0,25-n war, wurden 5 ml einer 0,005-n Kaliumdichromatlösung zugesetzt, deren Überschuß mit einer 0,005-n Lösung von Mohrschem Salz, unter Verwendung wechselnder Mengen einer 2,00%igen Lösung von o-Phenanthrolinhydrochlorid als Indikator titriert wurde

ml Indikatorlösung	ml 0,005-n Lösung von Mohrschem Salz	
	Überschuß	Streubereich
0,02	0,000	± 0,000
0,03	0,008	± 0,012
0,04	0,016	± 0,002
0,08	0,034	± 0,000

α,α'-Dipyridyl eignete sich ebenfalls nicht für die direkte Titration mit Kaliumdichromat, denn ein klarer Farbumschlag des Indikators war nicht erkennbar. Die beim Rücktitrieren mit Mohrschem Salz erhaltenen Indikatorkorrekturen sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Kupfer und Kobalt verursachten unter den gewählten Versuchsbedingungen keinen größeren Fehler als man für dieses Verfahren als zulässig betrachten kann. Mangan bewirkte dagegen ein deutlich zu hohes Analysenergebnis (Tabelle 10). Der Einfluß verschieden großer Schwefelsäure- oder Ortho-

Tabelle 6

Zu 50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und wechselnde Mengen Schwefelsäure enthielt und an Orthophosphorsäure 0,25-n war, wurden 5 ml 0,005-n Kaliumdichromatlösung zugesetzt, deren Überschuß mit 0,005-n Lösung von Mohrschem Salz unter Verwendung von 0,03 ml einer 2,00%igen Phenanthrolinhydrochloridlösung als Indikator titriert wurde

Normalität der H_2SO_4	% Fehler		Farbumschlag des Indikators
	Mittelwert	Streubereich	
0,40	—	—	nicht erkennbar
0,75	—	—	nicht erkennbar
1,10	— 0,54	± 0,07	deutlich
1,40	— 0,75	± 0,00	deutlich
1,75	— 0,83	± 0,14	deutlich
2,00	— 0,17	± 0,28	deutlich

Tabelle 7

Zu einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und wechselnde Mengen Orthophosphorsäure enthielt und an Schwefelsäure 2,00-n war, wurden 5 ml 0,005-n Kaliumdichromatlösung zugesetzt, deren Überschuß wie in Tabelle 6 angegeben titriert wurde

mg P_2O_5	Normalität der H_3PO_4	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
52,1	0,04	+ 2,10	± 0,00
104,1	0,08	+ 0,90	± 0,28
156,2	0,13	+ 0,67	± 0,14
208,2	0,18	+ 0,43	± 0,00
260,2	0,22	+ 0,08	± 0,00
780,7	0,66	— 0,71	± 0,14
1041,0	0,88	— 2,00	± 0,14
1301,2	1,10	— 1,97	± 0,07
1561,5	1,32	— 2,56	± 0,21

Tabelle 8

Zu 50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und ebensoviel Kupfer, Kobalt oder Mangan, oder 80 mg Calcium enthielt, an Schwefelsäure 2,00-n und an Orthophosphorsäure 0,25-n war, wurden 5 ml 0,005-n Kaliumdichromatlösung zugesetzt, deren Überschuß wie in Tabelle 6 angegeben titriert wurde

	% Fehler	
	Mittelwert	Streubereich
1,000 mg Cu	— 0,07	± 0,00
1,000 mg Co	— 0,14	± 0,35
1,000 mg Mn	— 0,07	± 0,00
80 mg Ca	— 0,63	± 0,14

phosphorsäuremengen wurde nicht untersucht, da sich dieser Indikator nach der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid[6] als unbrauchbar für die Titration des reduzierten Eisens erwies.

Diphenylamin-p-sulfonsäure[12,13] ist besser geeignet als die zuvor genannten Indikatoren. Sie kam bei den Versuchen als 0,005-m Natriumsalzlösung, die aus der entsprechenden Bariumsalzlösung[13] mit Natriumsulfat[3] hergestellt wurde, zur Anwendung. Da die Lösungen der zu untersuchenden Futtermittelgemische nach der Behandlung mit Cadmium ein Volumen von 75 ml hatten (vgl. [13]), mußten die Versuche in diesem Volumen durchgeführt werden. Für die benutzten 0,06 ml Indikatorlösung wurde die Indikatorkorrektur in einer an Schwefelsäure 1,50-n und an Orthophosphorsäure 0,11-n Lösung bestimmt; sie betrug 0,013 ± 0,005 ml Überschuß an 0,005-n Kaliumdichromatlösung. Der Farbumschlag der Lösung erfolgte schnell und deutlich. Der Einfluß durch Variieren des Schwefelsäuregehaltes ist in Tabelle 11 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die Schwefelsäure in 0,5- bis 1,5-n Lösung auf das Analysenergebnis verkleinernd wirkt, und daß der Fehler konsequent um so größer, je schwächer sauer die Lösung war (vgl. [16]). In 1,5-n Lösung war dieser Fehler jedoch geringer als der von anderen Faktoren des Verfahrens herrührende Analysenfehler. Orthophosphorsäure verursachte bis zu 0,11-n Konzentration keinen Fehler, aber bei größerem Phosphorsäuregehalt war ihr das Analysenergebnis vergrößernder Einfluß deutlich erkennbar (Tabelle 12). Die in der Literatur angeführten Angaben über die Notwendigkeit und Bedeutung der Phosphorsäure weichen stark voneinander ab[2,13,16,18]. Kupfer, Kobalt, Mangan (vgl. [13]) und

Tabelle 9

Zu 50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) enthielt, an Schwefelsäure 2,00-n und an Orthophosphorsäure 0,25-n war, wurden 5 ml 0,005-n Kaliumdichromatlösung zugesetzt, deren Überschuß mit einer 0,005-n Lösung von Mohrschem Salz unter Verwendung wechselnder Mengen 0,40%iger Lösung von α,α′-Dipyridyl als Indikator titriert wurde

ml Indikatorlösung	ml 0,005-n Lösung von Mohrschem Salz	
	Überschuß	Streubereich
0,03	0,042	± 0,005
0,04	0,058	± 0,035

Tabelle 10

Zu 50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und ebensoviel Kupfer, Kobalt oder Mangan enthielt, an Schwefelsäure 2,00-n und an Orthophosphorsäure 0,25-n war, wurden 5 ml 0,005-n Kaliumdichromatlösung zugesetzt, deren Überschuß mit 0,005-n Lösung von Mohrschem Salz, unter Verwendung von 0,03 ml 0,40%iger Lösung von α,α′-Dipyridyl als Indikator titriert wurde

Bei Anwesenheit von 1,000 mg	% Fehler	
	Mittelwert	Streubereich
Cu	+ 0,21	± 0,42
Co	+ 0,14	± 0,07
Mn	+ 0,63	± 0,00

Tabelle 11

75 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und wechselnde Mengen Schwefelsäure enthielt und an Orthophosphorsäure 0,11-n war, wurde mit 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von 0,06 ml 0,005-m Lösung von Na-Diphenylamin-p-sulfonat als Indikator titriert

Normalität der H_2SO_4	% Fehler		Farbumschlag des Indikators
	Mittelwert	Streubereich	
0,25	—	—	keine Farbbildung
0,50	— 2,73	± 0,60	Farbe schwach
0,75	— 1,80	± 0,14	Farbe etwas undeutlich
1,00	— 1,00	± 0,14	Farbe deutlich
1,25	— 0,62	± 0,00	Farbe deutlich
1,50	— 0,04	± 0,07	Farbe deutlich

Tabelle 12

75 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und wechselnde Mengen Orthophosphorsäure enthielt und an Schwefelsäure 1,50-n war, wurden wie in Tabelle 11 beschrieben titriert

mg P_2O_5	Normalität der H_3PO_4	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
35,5	0,02	— 0,01	± 0,28
70,1	0,04	+ 0,17	± 0,07
106,5	0,06	— 0,13	± 0,07
159,7	0,09	+ 0,20	± 0,00
195,2	0,11	+ 0,03	± 0,14
372,6	0,21	+ 0,62	± 0,00
567,6	0,32	+ 0,57	± 0,35
763,0	0,43	+ 1,23	± 0,27

Tabelle 13

75 ml einer Lösung, die an Schwefelsäure 1,50-n, an Orthophosphorsäure 0,11-n war und der 1,000 mg Eisen(II) sowie ebensoviel Kupfer, Kobalt oder Mangan oder 80 mg Calcium für sich oder alle gleichzeitig zugesetzt waren, wurden wie in Tabelle 12 beschrieben titriert. Bei Gegenwart von Calcium wurde aus Löslichkeitsgründen ein Volumen von 100 ml benutzt

Bei Anwesenheit von	% Fehler	
	Mittelwert	Streubereich
1,000 mg Cu	— 0,11	± 0,00
1,000 mg Co	+ 0,03	± 0,00
1,000 mg Mn	— 0,11	± 0,00
80 mg Ca	+ 0,06	± 0,07
je 1,000 mg Cu, Co und Mn sowie 80 mg Ca	— 0,01	± 0,00

Calcium verursachen unter den gewählten Bedingungen für sich oder nebeneinander keinen größeren Fehler als man bei diesem Verfahren zulassen kann (Tabelle 13).

Tabelle 14

50 ml einer Lösung, die an Schwefelsäure 2,25-n und an Orthophosphorsäure 0,165-n war und zu der 1,000 mg Eisen(III) sowie ebensolche Mengen Kupfer, Kobalt oder Mangan oder 80 mg Calcium für sich oder gleichzeitig zugesetzt waren, wurden reduziert und wie bei der Bestimmung der Indikator- und Reduktionskorrektur titriert

Bei Anwesenheit von	% Fehler	
	Mittelwert	Streubereich
1,000 mg Cu	+ 0,12	± 0,02
1,000 mg Co	+ 0,03	± 0,07
1,000 mg Mn	— 0,04	± 0,00
80 mg Ca	+ 0,06	± 0,00
je 1,000 mg Cu, Co und Mn sowie 80 mg Ca	— 0,04	± 0,11

Für die mit Eisen(III) durchzuführenden Versuche wurde die zuvor genannte Lösung von Mohrschem Salz, die 0,200 mg Eisen/ml enthielt, durch Kochen mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Durch genaues Abmessen von 5,00 ml dieser Lösung mit einer Mikrobürette wurden 50 ml einer an Schwefelsäure 2,25-n und an Orthophosphorsäure 0,165-n Lösung, die 1,000 mg Eisen(III) enthielt, hergestellt und in einer Säule von 6 cm Höhe und 0,7 cm Durchmesser mit elektrolytisch gewonnenem, lockeren Cadmium reduziert[6,17]. Hiernach wurde das Reduktionsrohr dreimal mit Wasser, dann dreimal mit insgesamt 10 ml 2-n Schwefelsäure und schließlich nochmals mit Wasser gewaschen. Die Lösung, deren Volumen nun 75 ml betrug und die an Schwefelsäure 1,50-n, an Orthophosphorsäure 0,11-n war, wurde zur Bestimmung der Indikator- und Reduktionskorrekturen mit 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von 0,06 ml Diphenylamin-p-sulfonsäure als Indikator titriert. 0,015 ml Kaliumdichromatlösung wurden zuviel verbraucht, wobei die Schwankungsbreite ± 0,010 ml betrug. Es zeigte sich, daß die Reduktionszeit einen beträchtlichen Einfluß auf das Analysenergebnis hat. Eine zu schnelle Reduktion ergab zu kleine Werte, eine zu langsame dagegen zu große. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn die Reduktion einschließlich des Nachwaschens in $2^1/_2$ bis 3 Minuten (vgl. [6]) vorgenommen wurde. Besonders ist darauf zu achten, daß das Cadmium nicht zu dicht in das Reduktionsrohr gepackt wird; denn dadurch wird leicht die Reduktionszeit verlängert. Kupfer, Kobalt, Mangan und Calcium ver-

ursachen unter den gewählten Bedingungen allein oder nebeneinander in der zu reduzierenden Eisen(III)-lösung keinen unzulässig großen Fehler (Tabelle 14).

Besprechung der Ergebnisse

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, daß sich 1 mg Eisen(II) in einer 1,5-n Schwefelsäurelösung, die höchstens 0,1-n an Orthophosphorsäure ist, bestimmen läßt, auch wenn die Lösung ebenso große Mengen Kupfer, Kobalt und Mangan sowie 80 mg Calcium enthält. Man titriert das Eisen mit Kaliumdichromatlösung unter Verwendung des Natriumsalzes der Diphenylamin-p-sulfonsäure als Indikator. Die erhaltenen Versuchsergebnisse stimmen nicht mit der Auffassung überein, daß die Acidität der Lösung hierbei zwischen einer Normalität von 0,25 und 3,00 variieren könne, wobei eine 1,0-n Lösung am geeignetsten wäre[13], vgl. [16]. Eine 0,25-n Lösung ist schon deshalb ungeeignet, weil der Indikator wenigstens nicht in ausreichendem Maße zum Diphenylbenzidinsulfonsäure-Violett[12] oxydiert wird; die Reaktion fordert vielmehr eine größere Acidität. Der von *Sarver* und *Kolthoff*[13] oder von *Knop* und *Kubelkowá-Knopová*[7] empfohlene Phosphorsäuregehalt ist zumindest unter den angewandten Bedingungen zu groß. Daß man in Gegenwart von Kupfer, wenn auch im Rahmen der Fehlergrenzen des Verfahrens, zu kleine Analysenergebnisse erhält, kann von der Phosphorsäure herrühren[14], vgl. [5]. Eine Verringerung der Analysenergebnisse in der gleichen Größenordnung ist in Gegenwart von Kupfer und Phosphorsäure auch bei Verwendung von o-Phenanthrolin-hydrochlorid wahrnehmbar.

1 mg Eisen(III) läßt sich unter den gleichen Bedingungen in derselben Weise bestimmen, nachdem man mit Cadmium zu Eisen(II) reduziert hat.

Mit N-Phenylanthranilsäure als Indikator kann man 1 mg Eisen(II) in 2,0-n Schwefelsäure bestimmen, wenn die Lösung an Orthophosphorsäure 0,25-n ist. Das Verfahren ist gegenüber Änderungen der Schwefelsäure- und Phosphorsäuremengen relativ empfindlich. 1 mg Kobalt wirkt nicht auf die Analysenergebnisse ein, aber die gleiche Menge Kupfer oder Mangan vergrößert etwas das Analysenergebnis. Das nach Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in zweiwertiger Form vorliegende Eisen läßt sich dagegen nicht bestimmen.

o-Phenanthrolin-hydrochlorid läßt sich nur beim Rücktitrieren mit einer Lösung von Mohrschem Salz benutzen. 1 mg Eisen(II) kann man hierbei in einer Lösung bestimmen, die an Schwefelsäure 2,0-n und an Orthophosphorsäure 0,25-n ist, ohne daß gleichgroße Mengen Kupfer, Kobalt oder Mangan Fehler verursachen. 80 mg Calcium haben dagegen infolge Herabsetzung der Acidität schon einen verringernden Einfluß auf die Analysenergebnisse, was beim Einstellen der Acidität der Lösung zu berücksichtigen ist. Auch dieses Verfahren ist gegenüber Änderungen

in der Schwefelsäure- und Phosphorsäuremenge relativ empfindlich. Das in dreiwertiger Form vorliegende Eisen läßt sich nach Reduktion mit Zink, Zinn(II)-chlorid oder Cadmium bei Verwendung dieses Indikators nicht bestimmen.

α,α'-Dipyridyl läßt sich ebenfalls nur beim Rücktitrieren mit Mohrschem Salz verwenden. 1 mg Kupfer oder Kobalt verursacht unter den zuvor genannten Bedingungen zumindest keinen klaren Fehler, aber bei Gegenwart der gleichen Menge Mangan erhält man deutlich zu hohe Werte. Eisen(III) läßt sich auch in diesem Fall nicht nach Reduktion mit Zinn(II)-chlorid bestimmen.

Da in Futtermittelgemischen in etwa mit den Mengenverhältnissen $Fe : Cu : Co : Mn : Ca : P_2O_5 = 1 : 0{,}1 : 0{,}2 : 0{,}6 : 82 : 128$ zu rechnen ist, läßt sich die Eisenbestimmung in solchen Gemischen durch Titration der mit Cadmium reduzierten Lösung mit Kaliumdichromat und Diphenylaminsulfonsaurem Natrium als Indikator vornehmen, ohne daß Kupfer, Kobalt, Mangan, Calcium oder Orthophosphorsäure entfernt zu werden brauchen. Hierbei ist jedoch dafür zu sorgen, daß die Lösung eine geeignete Acidität hat, besonders dann, wenn das Futtermittelgemisch reichlich Calcium enthält. Besonders muß betont werden, daß vor der Eisenbestimmung sowohl eine Blindprobe als auch eine Bestimmung der Indikator- und Reduktionskorrektur durchgeführt werden muß; denn Ablesung und Tropfenfehler sowie Beobachtungsvermögen der Farbe sind individuell bedingt und haben für die maßanalytische Praxis eine beachtliche Bedeutung.

Zusammenfassung

Die Verfasser untersuchten die Möglichkeit, kleine Eisenmengen in schwefel- und orthophosphorsauren Lösungen in Gegenwart kleiner Calcium-, Mangan-, Kupfer- und Kobaltmengen maßanalytisch zu bestimmen. Eisen(II) läßt sich durch Dichromattitration mit Diphenylamin-p-sulfonsäure oder o-Phenanthrolinhydrochlorid als Indikator unter der Voraussetzung bestimmen, daß der Schwefel- und Orthophosphorsäuregehalt innerhalb gewisser Grenzen liegt. Bei Titration mit α,α'-Dipyridyl als Indikator verursacht Mangan, mit N-Phenylanthranilsäure als Indikator Kupfer oder Mangan zu hohe Werte. Als bestgeeigneter Indikator erwies sich Diphenylamin-p-sulfonsäure, die man entsprechend auch für die Titration mit Cadmium reduzierter Eisensalzlösungen verwenden kann.

Summary

The writers studied the possibility of determining titrimetrically small amounts of iron in sulfuric- and phosphoric acid solutions in the presence of small amounts of calcium, manganese, copper, and cobalt. Iron(II) can be titrated with dichromate in the presence of diphenylamine-*p*-sulfonic acid

or *o*-phenanthroline chloride as indicator, provided that the content of sulfuric- and phosphoric acid lies within certain limits. When titrating with α,α'-dipyridyl as indicator, too high values are caused by manganese, and likewise by copper or manganese when *N*-phenylanthranilic acid is employed as indicator. The best indicator was found to be diphenylamine-*p*-sulfonic acid, which can be used correspondingly also for the titration of iron salts reduced with cadmium.

Résumé

Les auteurs ont effectué des recherches sur la possibilité de doser titrimétriquement de petites quantités de fer dans des solutions d'acide sulfurique et d'acide orthophosphorique en présence de faibles quantités de calcium, de manganèse, de cuivre et de cobalt. Il est possible de titrer le fer(II) par une solution de bichromate en présence d'acide *p*-diphénylamine sulfonique, ou de chlorhydrate d'*o*-phénanthroline comme indicateurs dans l'hypothèse où les quantités d'acides sulfurique et orthophosphorique sont comprises entre des limites déterminées. Si l'indicateur est l'α,α'-dipyridyle la présence de manganèse donne lieu à l'obtention de valeurs trop élevées; il en est de même avec l'acide *N*-phénylanthranilique comme indicateur lors de la présence du cuivre ou du manganèse. Le meilleur indicateur est l'acide *p*-diphénylamino sulfonique que l'on peut employer également de façon correspondante pour le titrage des solutions de fer réduites par le cadmium.

Literatur

[1] *L. Deibner*, Mikrochem. **35**, 488 (1950).
[2] *H. Flaschka*, Mikrochem. **35**, 56 (1950).
[3] *G. Jander*, Neuere maßanalytische Methoden, 4. Aufl. Stuttgart: Enke. 1956. S. 263.
[4] *A. Kirssanow* und *W. Tscherkassow*, Bull. soc. chim. France [5] **3**, 817 (1936).
[5] *J. Knop*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 263 (1924).
[6] *J. Knop* und *O. Kubelkowá*, Z. analyt. Chem. **100**, 161 (1935).
[7] *J. Knop* und *O. Kubelkowá-Knopová*, Z. analyt. Chem. **122**, 183 (1941).
[8] *R. Lang* und *I. Fürstenau*, Z. analyt. Chem. **133**, 331 (1951).
[9] *C. S. Piper*, Soil and Plant Analysis. The University of Adelaide: 1950. S. 272.
[10] *W. N. M. Ramsay*, Biochem. J. **38**, 467 (1944).
[11] *F. Rappoport* und *E. Hohenberg*, Mikrochem. **14**, 119 (1934).
[12] *L. A. Sarver* und *J. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2902 (1931).
[13] *L. A. Sarver* und *J. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2906 (1931).
[14] *B. N. Sastri* und *L. S. Sarma*, Z. anorg. Chem. **281**, 221 (1955).
[15] *S. Syrokomsky* und *V. V. Stiepin*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 926 (1936).
[16] *D. Stockdale*, Analyst **75**, 150 (1950).
[17] *W. D. Treadwell*, Helv. Chim. Acta **4**, 551 (1921).
[18] *P. Wehber*, Angew. Chem. **66**, 271 (1954).
[19] *J. I. Vogelsson*, *N. W. Kalmykowa* und *S. S. Golowlewa*, Zavodsk. Lab. **10**, 422 (1941); Chem. Zbl. **1942**, II, 2722.

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, und Forschungslaboratorium der Firma Loba-Chemie, Wien XIX

Nachweis primärer Halogenalkyle in der Tüpfelanalyse

Von

F. Feigl, V. Anger und D. Goldstein

(Eingegangen am 13. Oktober 1959)

Wagner und *Zook*[1] verweisen auf zwei Verfahren zur Herstellung von Alkyldisulfiden, denen die Oxydation bzw. die Pyrolyse sogenannter Buntescher Salze zugrunde liegen:

$$2\ SO_2(SR)ONa + O + H_2O \rightarrow RSSR + 2\ NaHSO_4, \qquad (1)$$

$$2\ SO_2(SR)ONa \rightarrow RSSR + Na_2SO_4 + SO_2. \qquad (2)$$

Buntes Salze entstehen auf nassem Wege durch die Umsetzung primärer Halogenalkyle mit Natriumthiosulfat[2]:

$$RHal + Na_2S_2O_3 \rightarrow SO_2(SR)ONa + NaHal. \qquad (3)$$

Es durfte daher erwartet werden, daß die Umsetzungen nach (3), (1) und (2), wobei empfindlich nachweisbares Sulfat bzw. Schwefeldioxyd entsteht, zum Nachweis primärer Halogenalkyle verwertbar seien. Einschlägige Versuche haben gezeigt, daß bei kurzem Erhitzen von hydratischem oder anhydrischem Natriumthiosulfat mit nichtflüchtigen primären Halogenalkylen auf 160 bis 180° Schwefeldioxyd abgespalten wird. Demnach erfolgt unter diesen Bedingungen offenbar sowohl die Bildung Buntescher Salze als auch deren pyrolytische Zersetzung nach den oben angeführten Formulierungen (3) und (2). Die Pyrolyse kann mit sehr kleinen Mengen des Probematerials ausgeführt und hierbei gebildetes Schwefeldioxyd durch Verfahren der Tüpfelanalyse[3] nachgewiesen werden. Als hierzu brauchbar hat sich auch die Blaufärbung von mit Wasserstoffperoxyd befeuchtetem Kongopapier erwiesen.

Bei Anwendung des hier beschriebenen Nachweises ist zu beachten, daß sich Alkylester von Mineralsäuren (und deren organische Derivate) bei der Pyrolyse mit Natriumthiosulfat wie primäre Halogenalkyle verhalten, was im Einklang damit steht, daß diese als Alkylester der be-

treffenden Halogenwasserstoffsäuren aufzufassen sind. Bei niedriger Temperatur (bis maximal 140°) reagieren mit Natriumthiosulfat saure Verbindungen jeder Art*, sowie Salze von Mineralsäuren mit organischen Basen, die schwächer als Ammoniak sind. Es handelt sich hierbei zweifellos um Freilegung und Zerfall der Thioschwefelsäure.

Gleichfalls bei Temperaturen bis 140° reagieren mit Natriumthiosulfat unter SO_2-Abspaltung Chloral, Jodoform, Chloromycetin. In diesen Fällen ist die intermediäre Bildung Buntescher Salze wohl auszuschließen und sind andersartige Umsetzungen anzunehmen. Beispielsweise kommt für 1,1-Dihalogenalkyle die Ausbildung von Aldehydgruppen in Betracht:

$$—CHCl_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow —CHO + 2\,NaCl + SO_2 + S. \qquad (4)$$

Hierbei ist der Ablauf der Teilreaktionen

$$—CHCl_2 + H_2O \rightarrow —CHO + 2\,HCl, \qquad (a)$$
$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + SO_2 + S + H_2O \qquad (b)$$

wahrscheinlich**. Die Addition von (a) und (b) gibt Gl. (4), in der Wasser nicht als Reaktionspartner aufscheint. Dies würde besagen, daß (4) durch Wasser katalytisch beschleunigt wird. Bei Verwendung von kristallwasserhaltigem Natriumthiosulfat sind die Teilreaktionen (a) und (b) durchaus plausibel. Bei anhydrischem Natriumthiosulfat können unvermeidliche Spuren Feuchtigkeit die Umsetzung (4) katalytisch beschleunigen, doch ist auch deren unmittelbarer Eintritt nicht auszuschließen.

Wenngleich demnach der hier beschriebene Nachweis von $—CH_2Hal$-Gruppen Einschränkungen unterworfen ist, so darf erwartet werden, daß er zur Prüfung halogenhaltiger Verbindungen herangezogen werden kann. Dies wurde bisher festgestellt durch die Unterscheidung der isomeren Verbindungen p-Chlor(Brom)acetophenon und α-Chlor(Brom)-acetophenon sowie bei der Untersuchung des Verhaltens von Jodalkylaten organischer Basen, die zu einem Nachweis cyklischer tertiärer Ringbasen geführt hat (vgl. die nachfolgende Mitteilung).

Die Pyrolyse mit Natriumthiosulfat ermöglicht durch die dabei eintretenden Umsetzungen neue Prüfverfahren für Schädlings-

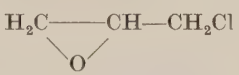
* Es reagieren auch amphotere sowie neutrale Verbindungen, bei denen durch Umlagerung saure Atomgruppen entstehen. Beispiele sind 8-Hydroxychinolin, Glycylglycin und Amide von Carbonsäuren. Bei diesen wird die Umlagerung $RC(=O)—NH_2 \rightleftharpoons RC(OH)=NH$ angenommen[4].

** Für eine Beteiligung von Wasser an der Hydrolyse (a) spricht, daß bei Erhitzen von Chloromycetin mit $MnSO_4 \cdot H_2O$ auf 150 bis 200° Salzsäure entsteht. Hierbei ist das in diesem Temperaturbereich abgespaltene Kristallwasser als überhitzter Wasserdampf (Pyrohydrolyse)[5] wirksam.

bekämpfungsmittel und Netzmittel, die Alkylester von Phosphorsäure und Alkalihydrogensulfat sind, die Unterscheidung von Chlorkautschuk und Neoprenkautschuk, sowie die sichere Erkennung von Melaminharzen. Über diese für Zwecke der Materialprüfung sehr nützlichen Anwendungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Arbeitsweise: In einem Mikroproberöhrchen wird eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz oder ein Tropfen deren ätherischer oder alkoholischer Lösung gebracht, einige cg kristallwasserhaltiges oder anhydrisches Natriumthiosulfat zugesetzt und die Eprouvette in ein auf 100° erwärmtes Glycerinbad eingehängt, dessen Temperatur allmählich gesteigert wird. (Hierbei schmilzt das Thiosulfat in seinem Kristallwasser und verliert dieses bei zirka 120°.) Wenn die Temperatur des Glycerinbades 140° erreicht hat, wird auf das offene Ende des Proberöhrchens ein Scheibchen mit 10%igem Wasserstoffperoxyd befeuchtetes Kongopapier gelegt. Der positive Ausfall des Nachweises wird daran erkannt, daß bei 160° bis 180° auf dem roten Papier ein blauer Fleck entsteht.

Es waren nachweisbar:

10 μg	α-Bromacetophenon	$C_6H_5COCH_2Br$
5 μg	p-Amino-α-chloracetophenon	$H_2NC_6H_4COCH_2Cl$
5 μg	Chloracetamid	$ClCH_2CONH_2$
100 μg	Epichlorhydrin	

Ein positiver Ausfall des Nachweises wurde ferner festgestellt bei: Dichloräthyläther; 2-Äthyl-hexylbromid(1); Dichlorisopren; Cetylbromid.

Beachtung verdient das unterschiedliche Verhalten von p-Bromacetophenon und des dazu isomeren α-Bromacetophenons, die bei gleicher Temperatur (55°) schmelzen. Nur die letztgenannte Verbindung enthält eine CH_2Br-Gruppe und spaltet daher bei Pyrolyse mit Natriumthiosulfat Schwefeldioxyd ab.

Zusammenfassung

Primäre Halogenverbindungen (CH_2Hal-Gruppen) können dadurch nachgewiesen werden, daß bei deren Erhitzen mit hydratischem oder anhydratischem Natriumthiosulfat auf 160 bis 180° Schwefeldioxyd abgespalten wird. Dieser Effekt beruht auf der Bildung und pyrolytischen Zersetzung sogenannter Buntescher Salze.

Der Nachweis kann in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse ausgeführt werden und zeigt mikroanalytische Empfindlichkeit. Er ist nicht unmittelbar anwendbar in Gegenwart saurer oder durch Umlagerung potentiell saurer Verbindungen, sowie von Halogenverbindungen, die durch Hydrolyse Halogenwasserstoff abspalten.

Summary

Primary halogen compounds (CH_2Hal-compounds) can be detected through the finding that they yield sulfur dioxide if heated to 160–180° with hydrated or anhydrous sodium thiosulfate. This effect is due to the formation and pyrolytic decomposition of the so-called Bunte salts.

The test can be made within the limits of spot test analysis and has microanalytical sensitivity. It cannot be applied directly in the presence of acids or of compounds which may become acidic through rearrangement, nor of halogen compounds, which yield halogen hydracids when hydrolyzed.

Résumé

Il est possible d'identifier les combinaisons halogénées primaires (groupes CH_2Hal) en utilisant le fait que par chauffage entre 160 et 180° en présence de thiosulfate hydraté ou anhydré elles libèrent de l'anhydride sulfureux. Cet effet repose sur la formation et la décomposition pyrolytique du «Sel de Bunte». Cette identification peut être effectuée dans le cadre de l'analyse à la touche; sa sensibilité est microanalytique. Elle n'est pas directement applicable en présence d'acides ou de substances susceptibles de leur donner naissance ou encore en présence de combinaisons halogénées libérant des acides halohydriques par hydrolyse.

Literatur

[1] *R. B. Wagner* und *H. D. Zook*, Synthetic Organic Chemistry. New York: 1953. S. 797.

[2] *H. Bunte*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 646 (1874).

[3] Vgl. *F. Feigl*, Spot Tests in Inorganic Analysis, 5. Aufl. New York: Elsevier. 1956.

[4] Vgl. *P. Karrer*, Lehrbuch der Organischen Chemie, 13. Aufl. Stuttgart: 1959. S. 247.

[5] *F. Feigl*, Angew. Chem. **70**, 166 (1958).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München

Nachweis von Beryllium und emissionsspektrographischer Nachweis von Quecksilberdampf in Luft

Von

Dietrich Fromm und **Adrian v. Oër**

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 17. August 1959)

Die hohe Giftigkeit des Berylliums und seiner Verbindungen, sowie deren zunehmende Bedeutung in der Industrie geben Veranlassung, sich mit dem Nachweis dieses Elementes zu befassen. Von Seiten der Medizin sind besonders dessen Nachweis und halbquantitative Bestimmung in wäßriger Lösung und in verkohlten organischen Präparaten von Interesse[1]. Neuerdings wird von industrieller Seite auch die Bestimmung eines etwa vorhandenen Berylliumgehaltes der Luft gefordert[2–5].

I. Beryllium in Lösungen und organischen Präparaten

1. Verwendet wurde der Spektrograph Q 24; Spaltbreite 12 μ; die Lichtquelle wird auf die Kollimatorlinse abgebildet. Mit Dauerbogen dient Be I 2348 als Nachweislinie, mit Feussnerfunken das Dublett Be II 3131,32, 3131,97 Å. Die Linien wurden mit dem Schnellphotometer von Zeiss photometriert. Die wäßrigen Lösungen wurden aus Berylliumsulfat hergestellt; die Tropfengröße betrug 0,007 ml. Bei Verwendung von Metallelektroden wurden diese soweit erwärmt, daß der Tropfen in 3 bis 5 Sekunden verdampfte.

2. Nachweisempfindlichkeit.

a) Kohleelektroden, Bogen (75 V Klemmspannung; 3,5 A).

Die Spektralkohlen von Ruhstrat und das dest. Wasser waren Be-frei. Aufeinanderfolgende Belichtungen von je 15 Sekunden ließen eine Belichtungszeit von 15 Sekunden als ausreichend erscheinen; es können damit 100 μg/l bzw. $7 \cdot 10^{-4}$ μg Be sicher nachgewiesen werden. Selbstverständlich läßt sich bei genügend vorhandener Substanz die nachweisbare Konzentration durch mehrfaches Betropfen und Eindampfen weiter

herabdrücken. Deshalb werden auch nur Angaben über aufgebrachte Absolutmengen gemacht. Um die Aufgabenstellung den klinischen Erfordernissen anzupassen, wurde verkohltes, organisches Material (Leber) in ausgebohrte Kohlen eingebracht und mit Be-Lösung betropft. Der Vergleich mit betropften normalen Kohleelektroden ergibt einen Abfall der Intensität von Be 2348 um etwa eine Zehnerpotenz, also eine Nachweisgrenze von $7 \cdot 10^{-3}\,\mu$g. Die Empfindlichkeitsverminderung dürfte in der Hauptsache auf der geringeren Temperatur beruhen. (Anwesenheit leicht ionisierbarer Elemente, wie Na, K usw., bei verhältnismäßig großer Anregungsspannung der Be-Linie). Dies wird bestätigt durch Aufbringen der Be-Konzentration gemeinsam mit Na.

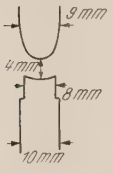


Abb. 1. Form der Kupferelektroden

b) Kohleelektroden, Funken.

Die Empfindlichkeit von Be I 2348 ist wesentlich geringer als die von Be II 3131. Eine Belichtungszeit von 5 Minuten reichte zur vollständigen Ausnutzung der in einem Tropfen vorhandenen Be-Menge aus. Allgemein hängt diese Ausnutzung bei Funken stark von der Eindringtiefe (Porosität der Kohlen) sowie von der Art der Tropfengebung ab. Mit Be II 3131 konnten gerade noch $7 \cdot 10^{-4}\,\mu$g nachgewiesen werden. Auf Kohleelektroden konnte durch einen Wechsel der Anregung also nichts gewonnen werden.

c) Metallelektroden, Funken.

In erster Linie kamen Cu- oder Ag-Elektroden in Frage, die sich als Be-frei erwiesen. Die zweckmäßige Belichtungszeit beträgt 4 Minuten. Ag hat dicht neben Be 3131 eine breite, diffuse Linie mit dem Schwerpunkt bei 3130 Å, Cu bei 2348,8 eine diffuse Linie. Für Funkenanregung sind folglich Cu-Elektroden am geeignetsten, da das Dublett Be II 3131 hier völlig frei liegt. Als günstigste Form erwies sich eine schon bei früheren Tl-Analysen bewährte Elektrodenform (Abb. 1). $3{,}5 \cdot 10^{-4}\,\mu$g ließen sich noch nachweisen; also liegt die Nachweisgrenze um die Hälfte tiefer als im Kohlefunken.

Zusatz von Na bewirkt keine Intensitätsabnahme wie beim Bogen.

Zur Reinigung der Elektroden: Versuche ergaben, daß selbst nach Verfunken von 10^{-2} bis $10^{-1}\,\mu$g Be eine Behandlung mit Schmirgel und Polierpapier, sowie 5 Minuten Abfunken genügen, um benutzte Elektroden wieder ganz Be-frei zu machen. Die Reproduzierbarkeit wurde durch photometrische Messungen im Bereich von $7 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-3}\,\mu$g Be geprüft. Die Verwendung einer Vergleichslinie der Trägerelektrode (Cu I 3194) bringt nur bei der niedrigsten Konzentration einen Gewinn: sobald die Schicht der Salzkriställchen dicker wird, ist der Abbau der Elektroden und des Salzes anscheinend doch sehr verschieden.

Der Vergleich mit der Linie eines zugesetzten ähnlichen Elementes (Sr II 3464) bringt eine bessere Reproduzierbarkeit, dürfte aber in den meisten Fällen den erhöhten Aufwand nicht lohnen.

II. Beryllium in Schwebeteilchen

Der Nachweis von Beryllium mittels Funkenanregung auf Metallelektroden hat auch Bedeutung für dessen Nachweis in der Luft. Es wurde bereits eine Methode angegeben[1], bei der die zu untersuchende Luft quer durch den Entladungsraum geblasen wird. Ein höherer Wirkungsgrad für den Transport der Schwebeteilchen in die Entladungszone müßte durch Saugen durch in der Längsachse durchbohrte Elektroden zu erreichen sein. Versuche mit Bogenanregung führten zu keinem Ergebnis, da der Bogen gegen Luftströmung zu wenig stabil ist und die Elektroden zu schmelzen beginnen.

Zur Ausarbeitung der Methode wurde wegen der hohen Giftigkeit des Be zunächst Strontium (4077, 4215 Å mit GI Steinheil) benutzt. Die obere Elektrode war die gleiche wie in der Abb. 1 mit dem Unterschied, daß auf einer Kreislinie 1 mm oberhalb der Spitze ansetzend drei kleine Kanäle durchgebohrt waren. Die untere Elektrode war ein Hohlzylinder von 6 mm Durchmesser mit einer Wandstärke von 0,5 mm. Beide Elektroden waren umschlossen von einer dünnwandigen Glaskugel von zirka 5 cm Durchmesser; die Elektroden wurden durch ausgebohrte Gummistopfen geführt.

Diese abgeschlossene Elektrodenanordnung wurde oben an den Zerstäuber des Zeiss-Flammenphotometers angeschlossen, mit der unteren Elektrode über einen Strömungsmesser an eine Wasserstrahlpumpe. Mittels des immer mit Wasser gefüllten Überlaufstutzens am Zerstäuber konnte die Wasserstrahlpumpe so reguliert werden, daß gerade so viel abgesaugt wurde, wie der Zerstäuber an Nebel fördert. Der Zerstäuber arbeitet mit 0,6 atü, was einer Förderung von 20 l Luft pro Minute entspricht.

Für diese Anordnung wird der Wirkungsgrad beim Durchströmen der Luft bestimmt. Als Wirkungsgrad wird bezeichnet das Verhältnis der angeregten Atome beim Durchströmen des Nebels durch die Elektroden zur Zahl der angeregten Atome beim Aufpipettieren einer bestimmten Menge bei gleicher Zahl der zugeführten bzw. der aufpipettierten Atome.

Für eine Abschätzung dient folgende Überlegung: pro Minute werden 8,2 ml vom Zerstäuber angesaugt. Hiervon werden 1,23%, also 0,1 ml pro Minute als Nebel durch die Elektroden transportiert; das ist in 4 Minuten etwa 50mal so viel als bei direkter Beschickung der Elektroden mit einem Tropfen von 0,007 ml. Bei gleicher Konzentration der zerstäubten und der aufpipettierten Lösung passieren also im Luftstrom

50mal so viel Atome den Entladungsraum als im zweiten Fall auf die Elektrode gebracht sind.

Es wurden nun:

1. $7 \cdot 10^{-3}$ und $7 \cdot 10^{-2}\,\mu g$ Strontium in einem Tropfen von 0,007 ml direkt aufgebracht und das Konzentrations-Schwärzungsdiagramm bestimmt. Sodann wurde

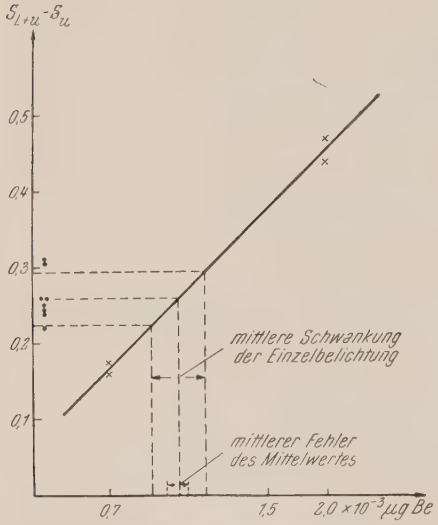


Abb. 2. Konzentrations-Schwärzungsdiagramm für Be II (3131 Å)

2. eine Lösung zerstäubt, die in 0,007 ml $^1/_{50} \cdot 7 \cdot 10^{-1}\,\mu g$ Sr enthielt, so daß $7 \cdot 10^{-1}\,\mu g$ Sr die Entladungszone während der Belichtung passieren.

Mit der im zweiten Fall erzielten Schwärzung wurde in das Konzentrations-Schwärzungsdiagramm eingegangen und Schwärzungsgleichheit mit $7 \cdot 10^{-2}\,\mu g$ festgestellt. Der Wirkungsgrad beträgt also 10%. Der Befund wurde durch mehrere Aufnahmen bestätigt.

Nach diesem Ergebnis wurden gleiche Versuche mit Be angestellt. Es wurde eine Lösung von $3{,}5 \cdot 10^{-4}\,\mu g$ in 0,007 ml zerstäubt, in das entsprechende Konzentrations-Schwärzungsdiagramm eingegangen und ein Wirkungsgrad von $6 \pm 1\%$ gefunden (Abb. 2). Der nur sehr schwache Untergrund läßt es zu, S_u einfach abzuziehen. Ein Versuch mit einer Lösung von $0{,}7 \cdot 10^{-4}\,\mu g$ in 0,007 ml ergab $6 \pm 1\%$.

Ergebnis: $3{,}5 \cdot 10^{-4}\,\mu g$ Be sind gut nachweisbar. Bei einem Wirkungsgrad von rund 5% müssen $7 \cdot 10^{-3}\,\mu g$ Be den Entladungsraum passieren. Bei der gewählten Strömungsgeschwindigkeit von 80 l pro 4 Minuten während der günstigen Belichtungszeit von 4 Minuten können also $8{,}75 \cdot 10^{-2}\,\mu g$ Be pro Kubikmeter nachgewiesen werden.

Die benutzte Anordnung mußte in zwei Punkten notgedrungen von der Praxis abweichen:

1. wurde Be nicht als Staub, sondern als Nebel einer Lösung eingebracht. Dies könnte den Wirkungsgrad sehr wohl verändern;

2. wurde die Luft nicht aus einem großen Volumen über die Elektroden gesaugt, sondern von einem Zerstäuber zugeführt. Sollten die Strömungsverhältnisse in der Kugel und zwischen den Elektroden beim Saugen tatsächlich verändert werden, ist es ohne großen Aufwand möglich,

zusätzlich durch eine kleine Pumpe, die Luft aus der Umgebung in die Kugel zu drücken.

Um die Wirksamkeit der beschriebenen Methode auch für Metalldämpfe zu prüfen, wurde Quecksilber wegen seines hohen Dampfdruckes untersucht.

III. Emissionsspektrographischer Nachweis von Quecksilberdampf in Luft

Verwendet wurde der G. I.-Spektrograph von Steinheil, gemessen wurde die freiliegende Quecksilberlinie 4358,34 Å. Die Schwärzungswerte wurden mit Hilfe des Rechengerätes von Dennert & Pape in Intensitätswerte umgerechnet. Die Elektrodenanordnung mit Glaskugel usw. war dieselbe wie früher. Die Luft wurde von der Wasserstrahlpumpe zunächst durch ein mit Hg gefülltes Gefäß und dann durch die Elektrodenanordnung gesaugt. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde an einem geeichten Strömungsmesser abgelesen. Bei großer Sauggeschwindigkeit schien es fraglich, ob sich der der Temperatur entsprechende Hg-Dampfdruck einstellt. Deshalb wurde das Hg-Gefäß auf Quecksilbersiedetemperatur aufgeheizt, so daß auf jeden Fall auch für große Strömungsgeschwindigkeiten ein genügendes Angebot an Hg-Atomen im Dampfzustand vorhanden war. Der Dampf wurde sodann durch einen unmittelbar an das Hg-Gefäß anschließenden Kühler auf eine bestimmte

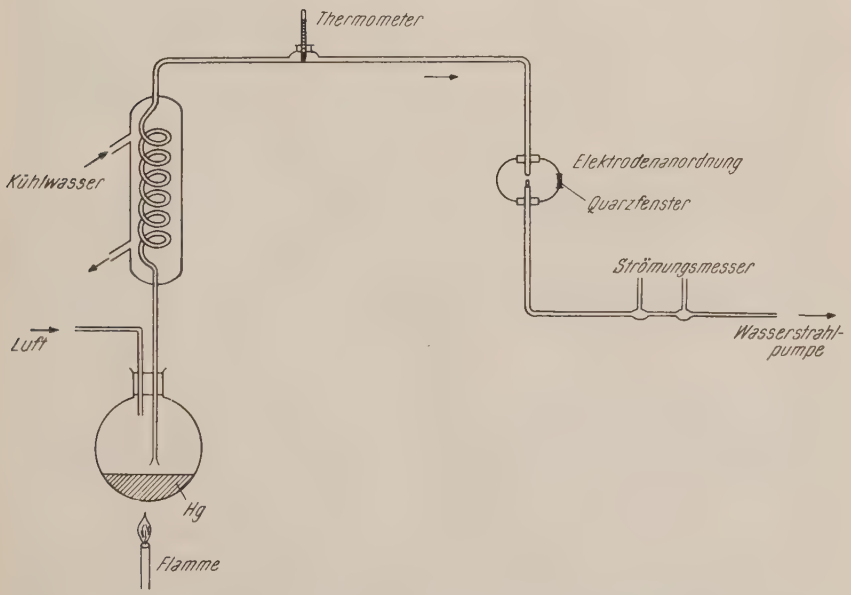


Abb. 3. Versuchsanordnung zum Nachweis von Quecksilberdampf

Temperatur reguliert, wobei kondensiertes Quecksilber in das Hg-Gefäß zurückrollte. An einem Thermometer wurde die Temperatur des aus dem Kühler austretenden Dampfes abgelesen (Abb. 3).

Zunächst wurde für die aufpipettierten Hg-Salzlösungen durch Vergleich mit einer Linie der Cu-Elektrode das Konzentrations-Schwärzungsdiagramm bestimmt und die Eichgerade gezeichnet (Abb. 4). Dann wurde mit dem Intensitätsverhältnis I Hg durch I Cu ($= D$) in die Eichgerade eingegangen. Daraus werden dann die gleichen D-Werten entsprechenden Hg-Mengen (a-Werte) ermittelt. Das Verhältnis dieser a-Werte zur durchgesaugten Quecksilberdampfmenge b gilt als Wirkungsgrad.

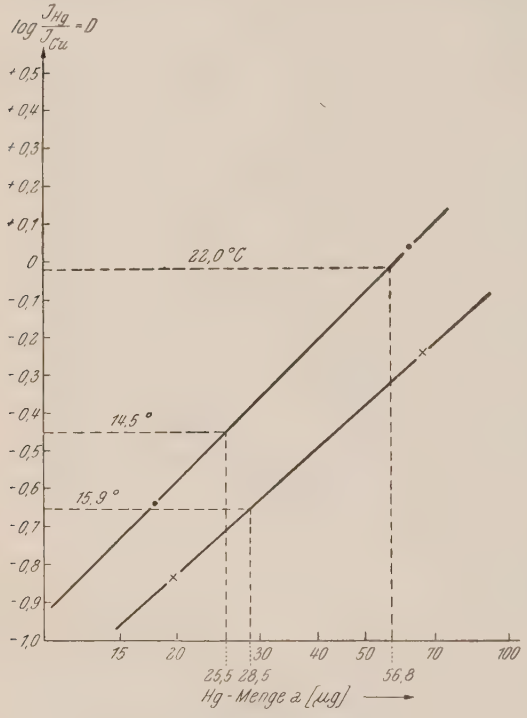


Abb. 4. Eichgerade für Hg (4358 A) (zwei verschiedene Platten)

Für 14,5° C entsprach die Hg-Intensität einer aufpipettierten Hg-Menge von 25,5 µg. Durchgesaugt wurden 550 µg Hg (Strömungsgeschwindigkeit 750 l/h, Belichtungszeit 5 Minuten).

$$W_{(14,5°)} = \frac{25,5}{550} \rightarrow 4,6\%.$$

Für 22° C entsprach die Hg-Intensität 56,8 µg ($= a$), durchgesaugt wurden 1210 µg ($= b$) (Strömungsgeschwindigkeit 750 l/h, Belichtungszeit 5 Minuten).

$$W_{(22,0°)} = \frac{56,8}{1210} \rightarrow 4,7\%.$$

Eine weitere Aufnahme ergab für 15,9° C einen a-Wert von 28,5 µg, während die durchgesaugte Menge 530 µg ($= b$) betrug (Strömungsgeschwindigkeit 750 l/h, Belichtungszeit 5 Minuten).

$$W_{(15,9°)} = \frac{28,9}{530} \rightarrow 5,4\%.$$

Zur Kontrolle der Methode wurde die Intensitätsänderung der Hg-Linie (Änderung von D) bei vorgegebener Änderung des Dampfdruckes

errechnet und mit experimentellen Werten verglichen (Abb. 5). Abb. 5*a* stellt die Dampfdruckkurve von Hg dar. Bei konstanter Sauggeschwindigkeit ist die Temperatur gegen den log der durchgesaugten Dampfmenge *b* aufgetragen. Hiernach entspricht der Temperaturdifferenz 14,5 bis 22,0° eine Abszissendifferenz von 0,30. In Abb. 5*b* ist die Eichgrade auf-

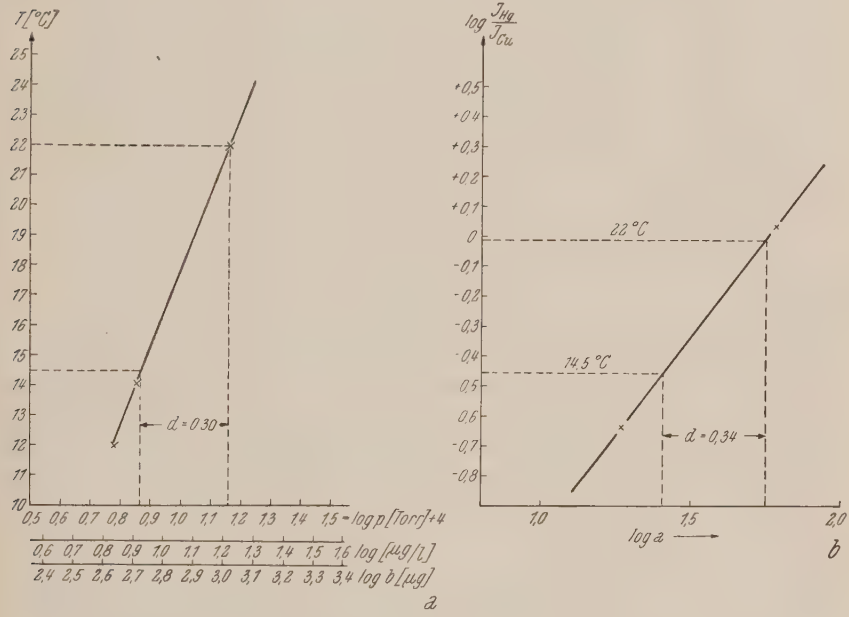


Abb. 5.
Dampfdruckkurve des Quecksilbers Eichgerade für Hg (4358 Å)

getragen. Mit den bei 14,5 und 22,0° experimentell bestimmten *D*-Werten wird in die Eichgrade eingegangen. Es ergibt sich eine Differenz der log *a*-Werte von 0,34. Der Wirkungsgrad ist also bei 14,5° und 22,0° gleich. Für die praktische Anwendung der Methode ergibt sich zumindest ungefähr in diesen Grenzen Unabhängigkeit des Wirkungsgrades von der Dampfdichte.

Bei konstantem Dampfdruck wurde nun untersucht, wie *D* von der Sauggeschwindigkeit abhängt. Eine einfache Überlegung ergibt, daß die Zahl der in der Volumeneinheit des Entladungsraumes vorhandenen Hg-Atome von der Sauggeschwindigkeit unabhängig ist. Das Experiment ergab jedoch eine geringe Erhöhung der *D*-Werte, und entsprechend auch der *a*-Werte, mit der Sauggeschwindigkeit.

Diese Zunahme kann wie folgt erklärt werden: Bei kleiner Sauggeschwindigkeit ging der Funken hauptsächlich in zwei dünnen Bündeln über, während bei großer Sauggeschwindigkeit der ganze Raum zwischen

den Elektroden gleichmäßig vom Funken umhüllt ist. Hierdurch wird die Funkenenergie besser zur Anregung der Atome ausgenützt, was die kleine Intensitätsverstärkung verständlich macht.

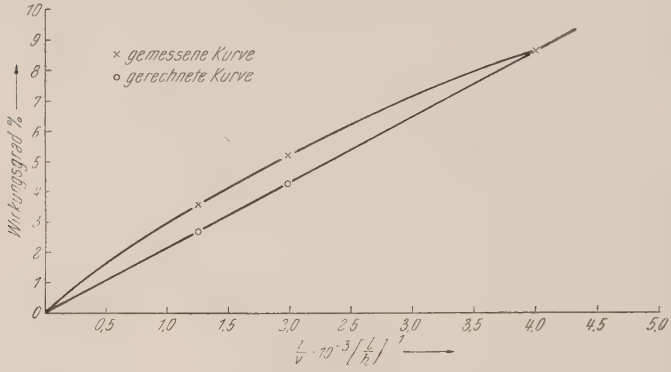


Abb. 6. Abhängigkeit des Wirkungsgrades von dem in der Zeiteinheit durchgesaugten Volumen

In Abb. 6 sind Wirkungsgrad und reziproker Wert der Sauggeschwindigkeit v gegeneinander aufgetragen, in der einen (×) Kurve die gemessenen Werte, in der anderen (○) die auf den Intensitätswert bei 250 l/h normierten Werte (unter Voraussetzung konstanter D-Werte). Der experimentell bestimmte Wirkungsgrad steigt also weniger steil als mit $1/v$ an.

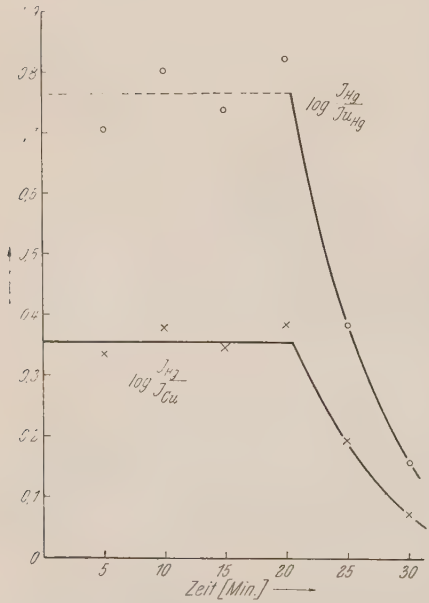


Abb. 7. Zeitlicher Abfall der Linienintensität des Quecksilbers nach Ende des Durchsaugens

Schließlich wurde untersucht, welche Hg-Mengen von den Cu-Elektroden aufgenommen werden und innerhalb welcher Zeit das Quecksilber nach Aufhören des Saugens durch weiteres Abfunken verschwindet. Wie Abb. 7 zeigt, klingt nach 20 bis 25 Minuten Durchsaugzeit während des Funkenüberganges die Intensität der Hg-Linie in weiteren 10 Minuten auf $^1/_5$ ab. Zugleich zeigt das Diagramm, daß die D-Werte innerhalb einer maximalen Abweichung von 7% vom Mittelwert streuen.

Um zu prüfen, wieviel Hg tatsächlich in den Elektrodenraum gelangt — zunächst war die Hg-Menge aus Dampfdruck und Sauggeschwindigkeit berechnet worden —, wird folgendermaßen verfahren: Der Dampf wurde durch die gleiche Anordnung geleitet wie bisher, nur statt in den Elektrodenraum durch zwei Waschflaschen. Die Einleitungsrohre in die Waschflaschen tragen an ihrem unteren Ende eine Frittenplatte, um die durchgesaugte Luft in feine Bläschen zu verteilen und das Quecksilber durch 2-n Salpetersäure gut zu $Hg(NO\text{-})_2$ zu oxydieren. Es wird dann auf titrimetrischem Wege quantitativ bestimmt. In der ersten Flasche wird erwartungsgemäß eine größere Menge gefunden als in der zweiten. Setzt man für diesen Abfall eine geometrische Reihe an, so ist deren Summenglied

$$\frac{M_1^2}{M_1 - M_2}.$$

Rechnet man auf diese Art die Hg-Menge aus, so ergibt sich, daß sie noch im Mittel mit dem Faktor 1,3 bzw. 1,5 (je nachdem, ob geheizt wird oder nicht) zu multiplizieren ist, um die theoretisch zu erwartende Menge zu erreichen. Das bedeutet also, daß auch der Wirkungsgrad mit dem erhaltenen Faktor zu multiplizieren ist.

Es müssen also die oben aus Abb. 4 errechneten Wirkungsgrade mit dem Faktor 1,29 multipliziert werden. Es ergibt sich so:

Temperatur	Wirkungsgrad, bestimmt aus dem errechneten Durchfluß	Wirkungsgrad, bestimmt aus dem experimentell bestimmten Durchfluß
22,0°	4,6%	6,0%
14,5°	4,7%	6,1%
15,9°	5,4%	7,0%

Herrn Professor Dr. *Walther Gerlach* möchten wir für das stets fördernde Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, unseren besten Dank sagen.

Zusammenfassung

Es wurde eine nach außen abgeschlossene Elektrodenanordnung experimentell untersucht, bei der die Außenluft durch die Elektroden gesaugt wird. Auf diesem direkten Wege lassen sich in Form von Metalldämpfen oder Aerosolen vorliegende Verunreinigungen der Luft mit einem Wirkungsgrad von 5 bis 10% nachweisen.

Summary

A study was made of an electrode arrangement closed to the outside. The atmospheric air was drawn in through the electrodes. This direct method permits the detection of metal vapors or aerosols contaminating the air with an efficiency of 5 to 10%.

Résumé

Les auteurs ont étudié expérimentalement un dispositif fermé d'électrodes permettant d'aspirer l'air ambiant à travers ces électrodes. Il est ainsi possible d'identifier avec un rendement de 5 à 10% les vapeurs métalliques ou les aérosols qui se trouvent à l'état d'impuretés dans l'air ambiant, par voie directe.

Literatur

[1] *J. Cholak* and *D. M. Hubbard*, Analyt. Chemistry **20**, 970 (1948).

[2] *E. C. Barnes, W. E. Piros, T. C. Bryson*, and *W. G. Wiener*, Analyt. Chemistry **21**, 1281 (1949).

[3] *G. E. Peterson, G. A. Welford*, and *J. H. Harley*, Analyt. Chemistry **22**, 1197 (1950).

[4] *L. E. Owen, J. C. Delaney*, and *C. M. Neff*, Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart. **12**, 112 (1951).

[5] *H. H. Gillieson*, Abingdon/Berks. England. Direct Spectrographic Monitoring of Air With Particular Reference to Be-Dust. IV. Internationales Coll. f. Spektroskopie Münster 1953.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoff-Bestimmung. IX*. Die Reaktionen der Pyrrolin- und Oxazolinverbindungen mit salpetriger Säure

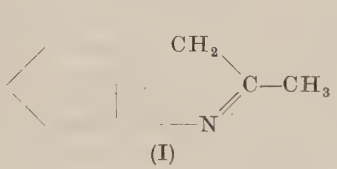
Von

Gerald Kainz und **Hans Huber**

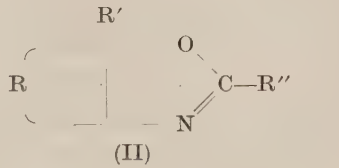
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. September 1959)

Kürzlich fanden *Th. Wagner-Jauregg* und *R. Griot*[2], daß bicyklische Pyrrolinverbindungen mit salpetriger Säure 1 Mol Stickstoff entwickeln, obwohl im Molekül keine primäre Aminogruppe vorhanden ist. Auf Grund der Konstitutionsaufklärung handelt es sich um Verbindung I („Amin E") und Derivate davon.



(I)



(II)

Für die *Abwesenheit einer primären Aminogruppe* spricht unter anderem die Zerewitinoff-Bestimmung, bei der *kein aktiver Wasserstoff* gefunden wurde. Dieselbe Beobachtung machte *Wagner-Jauregg*[3] auch bei einer bicyklischen Oxazolinverbindung, der wahrscheinlich die allgemeine Formel II zukommt. Auch hier wurde mit salpetriger Säure 1 Mol Stickstoff entwickelt, obwohl keine primäre Aminogruppe vorhanden ist.

Da wir uns in bisherigen Arbeiten mit den Reaktionen beschäftigt haben, die eine primäre Aminogruppe vortäuschen — anomale Reaktionen im Hinblick auf die Aminostickstoffbestimmung —, schien es interessant, das eigenartige Reaktionsverhalten dieser Verbindungen gegenüber salpetriger Säure einer eingehenderen Prüfung zu unterziehen.

* VIII. Mitteilung: Anomalie einiger Aminosäuren[1].

Zunächst haben wir die Zusammensetzung des Gases untersucht, das unter verschiedenen Reaktionsbedingungen entsteht; denn bisher zeigte sich, daß man daraus oft einen Hinweis über die Art der Reaktion und gelegentlich auch über die Zahl der Parallelreaktionen erhalten kann. In Abb. 1 ist die Gasentwicklung der Pyrrolinverbindung Amin I (s. Formel III) und in Abb. 2 die von 2-Methyloxazolin (Formel VII), das

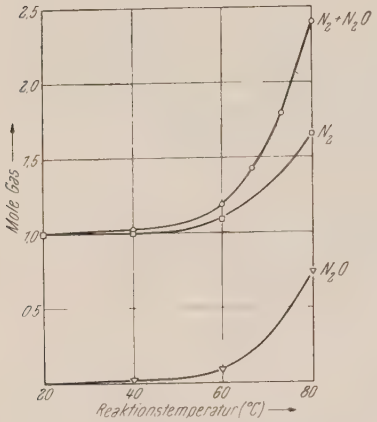


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Reaktion des Pyrrolinderivats Amin I mit HNO_2

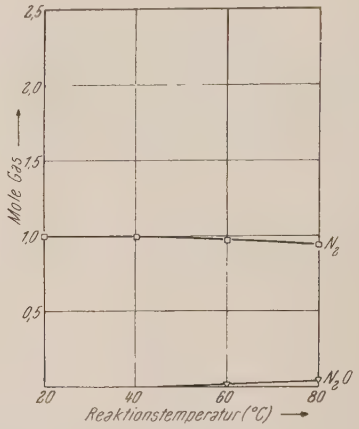
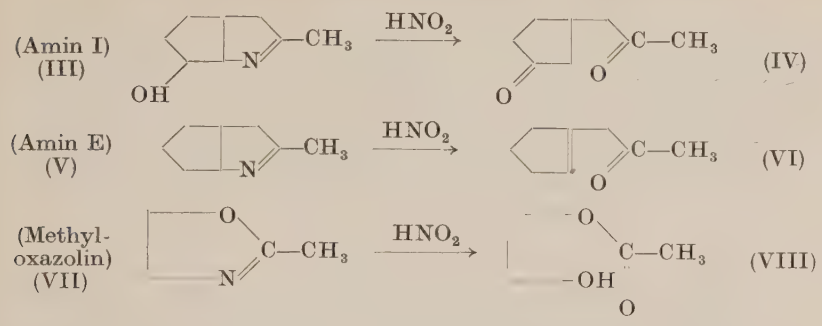


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von 2-Methyloxazolin mit HNO_2

als einfachster Vertreter der Oxazolinverbindungen gewählt wurde, dargestellt. Ein der Abb. 1 ähnliches Diagramm wurde auch von Amin E (Formel V) erhalten. Demnach ist diesen Verbindungen gemeinsam, daß sie bei 20° C 1 Mol Stickstoff geben; N_2O war nicht nachweisbar. Die Abgabe von Stickstoff verläuft relativ schnell und es besteht kein Unterschied gegenüber einem leicht desaminierbaren primären Amin. Ab etwa 50° C sehen wir bei der Pyrrolinverbindung einen starken Anstieg der Gasmengen. Bei 80° C beträgt die Gasmenge 2,40 Mole ($N_2 + N_2O$). Bemerkenswert ist der starke Zuwachs an N_2O ab 50° C. Bei 2-Methyloxazolin hingegen geht die Gasmenge selbst bei 80° C nicht über 1 Mol hinaus; bei 80° C fanden wir 0,96 Mol N_2 und 0,04 Mol N_2O.

Die Form der Diagramme deutet auf eine Überlagerung von zwei Reaktionsfolgen hin: die erste scheint bei 20° C abzulaufen und 1 Mol N_2 zu geben, während die zweite Reaktionsfolge erst bei erhöhter Temperatur einsetzt und N_2 und N_2O liefert.

Als nächstes prüften wir, inwieweit die Folgeprodukte dieser Reaktion an der Gasentwicklung mitbeteiligt wären. Hierbei kamen uns die präparativen Befunde von *Griot* und *Wagner-Jauregg*[2,4] zustatten, die folgende Verbindungen aus den Reaktionslösungen isolieren konnten:



Bei den Pyrrolinverbindungen III bzw. V entstehen demnach die Acetonylverbindungen IV [Acetonylcyklopentanon-(3)] bzw. VI [Δ^1-Cyklopentenylaceton], während 2-Methyloxazolin (VII) den Ester VIII (Äthylenglykolacetat) ergibt[3].

Wir haben diese Folgeprodukte wie vorhin bei verschiedenen Temperaturen mit salpetriger Säure umgesetzt und das entstehende Gas chromatographiert. In Abb. 3 ist das Ergebnis von Acetonylcyklopentanon (IV) dargestellt. Man sieht, daß die Gasentwicklung bei 40 bis 50° C einsetzt und bei 80° C 0,67 Mol N_2 und 0,75 Mol N_2O erreicht. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen wir auch bei Δ^1-Cyklopentenylaceton (VI). Hingegen gab das Folgeprodukt von 2-Methyloxazolin (Äthylenglykolester) mit salpetriger Säure keine Gasentwicklung.

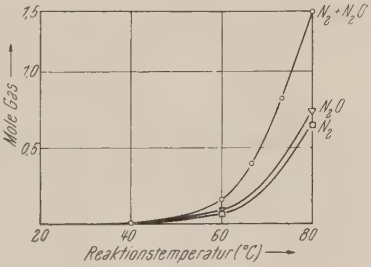


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Acetonylcyklopentanon mit HNO_2

Es mag vielleicht überraschen, daß *Acetonylverbindungen*, zu denen die Folgeprodukte IV und VI gehören, mit salpetriger Säure unter Gasentwicklung reagieren. Wie wir früher[5] gezeigt haben, werden CH_2-Gruppen, die einer Carbonylgruppe benachbart sind, zunächst nitrosiert. Die dabei entstehende Isonitrosoverbindung wird von salpetriger Säure ab 40 bis 50° C weiter zersetzt unter Bildung von N_2 und N_2O (vgl. Anomalie der Isonitrosoverbindungen[6]). Beispielsweise fanden wir bei Acetylaceton, das drei aktivierte Stellen aufweist, bei 80° C 0,87 Mol N_2 und 1,15 Mole N_2O. Acetonylcyklopentanon, das zwei aktivierte Stellen besitzt, gibt annähernd $^2/_3$ dieser Menge. Auch das Verhältnis von N_2 zu N_2O stimmt bei beiden Verbindungen ungefähr überein (Acetylaceton 43 : 57; Acetonylcyklopentanon 47 : 53).

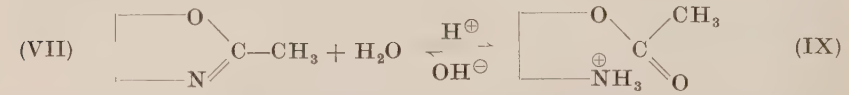
Vergleicht man Abb. 1 (Amin I) mit der des Folgeproduktes (Abb. 3), so sieht man, daß die Zunahme der Gasentwicklung ab 50° C ausschließlich durch das Folgeprodukt verursacht wird. Dasselbe gilt auch für Amin E (V). Zieht man nun die Gasmengen der Folgeprodukte von denen der Ausgangs-

stoffe ab, so bleibt sowohl bei den Pyrrolin- als auch bei den Oxazolinverbindungen 1 Mol N_2 übrig, dessen Entstehen noch zu klären war.

Ein Vergleich der Formeln von Pyrrolin und Oxazolin zeigt, daß beiden Verbindungsklassen die N=C-Bindung gemeinsam ist. Diese schien uns auch der wahrscheinlichste Angriffspunkt für die Reaktion mit salpetriger Säure. Zunächst sei die Reaktion der Oxazolinverbindungen besprochen.

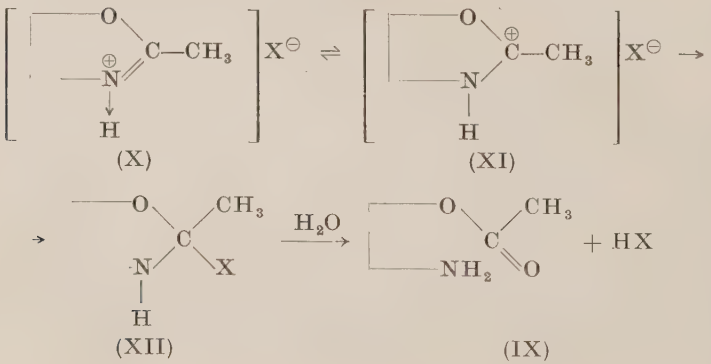
Oxazolin — HNO_2

Gabriel[7] fand bereits, daß der Oxazolinring in saurer Lösung leicht an der C=N-Bindung hydrolytisch gespalten wird, wobei ein Ester mit einer primären Aminogruppe entsteht (s. auch *Wenker*[8]). Nach *Fry*[9] besteht zwischen Methyloxazolin (VII) und dem Aminoester IX folgender Zusammenhang:

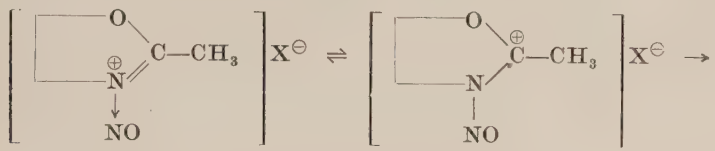


In neutraler oder alkalischer Lösung liegt hingegen das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Oxazolins. Die Spaltung durch $H^{\oplus}$-Ionen verläuft bei Zimmertemperatur relativ langsam. Nach *Goldberg* und *Kelly*[10] sind nach 1 Stunde 10%, nach 4 Stunden 15% und nach 48 Stunden 55% hydrolysiert. Nach unseren Beobachtungen beschleunigt salpetrige Säure die Hydrolyse außerordentlich.

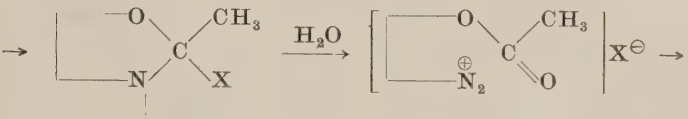
Zur Erklärung der Spaltung in saurer Lösung nehmen *Goldberg*[10] sowie *Fry*[9] an, daß sich zunächst die Ammoniumform von Oxazolin (X) bildet. Diese steht im Gleichgewicht mit dem Carboniumion XI, das am Kohlenstoffatom 2 eine positive Ladung aufweist. Ein solches Gleichgewicht wird auch beim Benzopyrriliumion sowie beim Dihydroisochinolinium-Ion angenommen (vgl. z. B. *Leonard*[11]). In der Folge tritt das Anion $X^{\ominus}$ an das Kohlenstoffatom 2 unter Bildung von Verbindung XII. Diese wird durch Wasser zum Aminoester (IX) hydrolysiert.



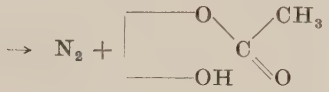
Überträgt man diese Vorstellungen auf die Reaktion mit salpetriger Säure, so ergibt sich folgendes Schema:



(XIII a) (XIII b)



(XIV) (XV)



(VIII)

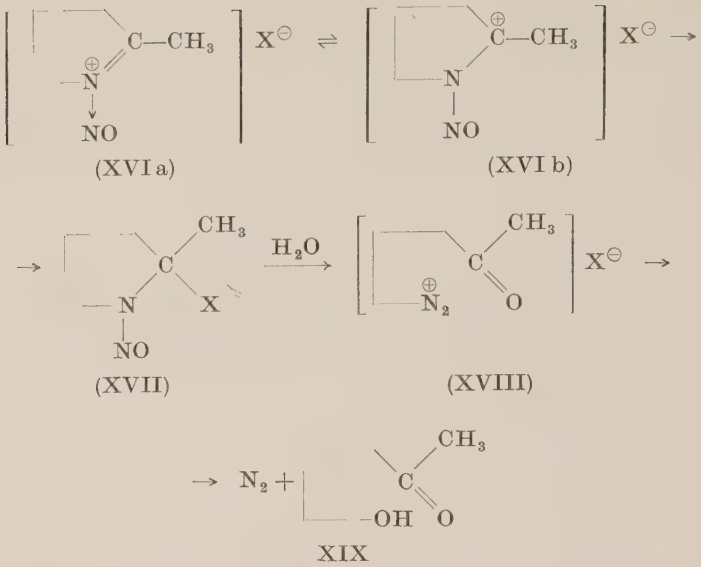
An Stelle eines $H^{\oplus}$-Ions tritt ein $NO^{\oplus}$-Ion an den Stickstoff von Verbindung XIII. Verbindung XIV ergibt bei Hydrolyse ein Diazoniumsalz (XV), das unter Stickstoffentwicklung zum Glykolester (VIII) zerfällt.

Bei Richtigkeit dieses Schemas müßte die Reaktion bei Verbindung XIV gestoppt werden können, wenn man in *wasserfreier Phase* arbeitet; denn erst durch Hydrolyse von Verbindung XIV kommt es zur Stickstoffentwicklung. Wir haben daraufhin die Reaktion in wasserfreiem Eisessig durchgeführt und als Nitrosierungsreagens Nitrosylbromid verwendet. In der Tat blieb die Stickstoffentwicklung aus.

Pyrrolin — HNO_2

Zum Unterschied von den Oxazolinen sind Pyrrolinverbindungen nach den Angaben der Literatur gegen Hydrolyse wesentlich beständiger. Nach *Gabriel*[12] tritt jedoch eine Aufsprengung des Pyrrolinringes ein, wenn man (zur alkalischen Lösung) Benzoylchlorid zusetzt.

Eine Klärung des Reaktionsvorganges (mit Benzoylchlorid) wurde beim analog gebauten Imidazol erreicht, wobei *Gerngroß*[13] Zwischenprodukte isolieren konnte, die sich als äußerst wasserempfindlich erwiesen. Der Reaktionsablauf ist ähnlich wie bei den Oxazolinen. Für die Umsetzung der Pyrroline mit salpetriger Säure scheint daher folgende Formulierung wahrscheinlich:



(XVI a) (XVI b)

(XVII) (XVIII)

XIX

Zunächst geht ein $NO^{\oplus}$-Ion an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs. Die entstehende Verbindung XVIa steht im Gleichgewicht mit Verbindung XVIb, die am Kohlenstoffatom 2 eine positive Ladung aufweist. Nach Addition des Anions zu Verbindung XVII erfolgt Hydrolyse zum Diazoniumsalz XVIII. Dieses geht unter Stickstoffentwicklung in die Acetonylverbindung XIX über.

Die der Verbindung XVII entsprechende Benzoylverbindung des Imidazols konnte von *Gerngroß* isoliert werden. Sie ist äußerst wasserempfindlich, was mit obigem Reaktionsschema im Einklang steht. Bei 2-Methylpyrrolin wurde die entsprechende N-Phenyl- und N-Toluylverbindung hergestellt, die sich ebenfalls als sehr wasserempfindlich erwies *(Markwalder*[14]*)*.

Zur Stützung des obigen Reaktionsschemas haben wir die Umsetzung mit $NO^{\ominus}$-Ionen in *wasserfreier Phase* durchgeführt. Analog wie bei den Oxazolinverbindungen unterblieb auch hier die Stickstoffentwicklung, was darauf hindeutet, daß die Reaktion bei der Verbindung XVII gestoppt wird.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß sich bei den Oxazolin- und Pyrrolinverbindungen eine *N-Nitrosoverbindung* bildet, die *in wäßriger Lösung unbeständig ist und hydrolysiert wird.* Vom analytischen Standpunkt ergibt sich daraus, daß im Falle der Oxazolin- und Pyrrolinverbindungen lediglich die Aminostickstoffbestimmung mit Nitrosylbromid in Eisessig (*Kainz, Huber* und *Kasler*[15]) zu einem richtigen Ergebnis führt, während die Bestimmung mit wäßriger Nitritlösung *(van Slyke)* ein Fehlresultat verursacht.

Experimentelles

Die in den Abbildungen wiedergegebenen Analysenwerte wurden nach Methoden erhalten, die bereits früher[6,16] von uns im Detail beschrieben wurden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. *Theodor Wagner-Jauregg* (Zofingen, Schweiz) für die gewährte Hilfe sowie für die Überlassung von Testsubstanzen zu danken.

Zusammenfassung

Es wurde die Reaktion von Pyrrolin- und Oxazolinverbindungen mit salpetriger Säure näher studiert, zumal *Th. Wagner-Jauregg* die Beobachtung machte, daß diese Verbindungen mit salpetriger Säure 1 Mol Stickstoff entwickeln, ohne daß eine primäre Aminogruppe vorhanden ist. Es zeigte sich, daß die Stickstoffentwicklung wie bei einem leicht desaminierbaren Amin schon bei 20° C schnell und vollständig vonstatten geht (Reaktion 1). Bei den Pyrrolinverbindungen ist ab 50° C noch eine weitere gasbildende Reaktion feststellbar, die bei 80°C 1,40 Mole ($N_2 + N_2O$) liefert (Reaktion 2). Für die Reaktion 1 wird wahrscheinlich gemacht, daß sich zunächst eine in wäßriger Lösung unbeständige N-Nitrosoverbindung bildet. Bei deren Hydrolyse entsteht ein Diazoniumsalz, das unter Stickstoffentwicklung zerfällt. Dieses Reaktionsschema wird durch die Tatsache gestützt, daß bei Nitrosierung in *wasserfreier* Phase keine Stickstoffentwicklung erfolgt.

Es wird weiters gezeigt, daß die Reaktion 2 (Gasentwicklung bei erhöhter Temperatur) durch die Folgeprodukte der Reaktion 1 verursacht wird. Bei diesen Folgeprodukten handelt es sich, wie *Wagner-Jauregg* fand, um Acetonylverbindungen. Diese werden, wie wir bereits früher gezeigt haben, nitrosiert, wobei sich Isonitrosoverbindungen bilden. Die Isonitrosogruppe wird von überschüssiger salpetriger Säure unter Bildung von N_2 und N_2O zersetzt.

Für die Aminostickstoffbestimmung ergibt sich daraus, daß Pyrrolin- und Oxazolinverbindungen nur mit Nitrosylbromid in Eisessig (vgl. *Kainz*, *Huber* und *Kasler*[15]) richtig analysiert werden können, während die Bestimmung mit wäßriger Nitritlösung *(van Slyke)* ein Fehlresultat verursacht.

Summary

A study was made of the reaction of pyrrolin- and oxazoline compounds with nitrous acid, especially since *Th. Wagner-Jauregg* observed that these compounds generate 1 mol of nitrogen with nitrous acid, though no primary amino group is present. It was observed that the evolution of nitrogen, as in the case of a readily deaminable amine, occurs rapidly and completely even at 20° C (reaction 1). With the pyrroline compounds, it was possible to demonstrate another gas-producing reaction from 50° C on, which yields

1.40 mols (N_2 + N_2O) at 80° C (reaction 2). It is probable that in reaction (1) there is formation of a N-nitroso compound instable in water solution, and that the hydrolysis of this primary product yields a diazonium salt, which decomposes with evolution of nitrogen. This reaction scheme is supported by the fact that no formation of nitrogen is observed on nitrosation in solutions containing no water.

It was also shown that the reaction (2) (evolution of gas at raised temperature) is caused by the secondary product of reaction (1). In these latter products there are involved, as shown by *Wagner-Jauregg*, acetonyl compounds, which as we have proved previously, are nitrosated with formation of *iso*-nitroso compounds. The *iso*-nitroso group is decomposed by excess nitrous acid with production of N_2 and N_2O.

With respect to the determination of amino nitrogen, it was found that pyrroline- and oxazoline compounds can be correctly analyzed only with nitrosyl bromide in glacial acetic acid (compare *Kainz*, *Huber*, and *Kasler*[15]), whereas the determination with aqueous nitrite solution *(van Slyke)* brings about an incorrect result.

Résumé

Les auteurs ont poussé l'étude de la réaction des dérivés de la pyrroline et de l'oxazoline avec l'acide nitreux à partir de l'observation de *Th. Wagner-Jauregg* suivant laquelle ces combinaisons réagissent sur l'acide nitreux en dégageant une molécule d'azote en l'absence de tout groupe aminé primaire. Il est apparu que le dégagement d'azote se produit rapidement et complètement à 20° C comme pour une amine réagissant facilement (Réaction 1). Pour les combinaisons de la pyrroline une autre réaction commençant à partir de 50° C et donnant lieu à la formation de gaz a pu être établie; à 80° C, elle donne naissance à 1,40 molécule du mélange (N_2 + N_2O) (Réaction 2). Pour la réaction 1 il est vraisemblable qu'il se produit tout d'abord en solution aqueuse une combinaison N-nitrosée instable. Son hydrolyse produit un sel de diazonium qui se décompose avec dégagement d'azote. Ce schéma réactionnel est confirmé par le fait que par nitrosation en phase non aqueuse il ne se produit aucun dégagement d'azote.

Il a été en outre montré que la réaction 2 (dégagement de gaz par élévation de température) est dûe aux produits formés dans la réaction 1. Parmi ces produits, se trouvent, comme l'ont montré *Wagner-Jauregg*, des combinaisons acétonylées. Ces dernières, comme nous l'avons déjà montré antérieurement, se nitrosent en donnant lieu à la formation de combinaisons isonitrosées. Le groupement isonitrosé est décomposé par l'acide nitreux en excès avec formation de N_2 et de N_2O. Pour la détermination de l'azote aminé, il en résulte que les dérivés de la pyrroline et de l'oxazoline ne peuvent être correctement analysés qu'en employant du bromure de nitrosyle en solution dans l'acide acétique (cf. *Kainz*, *Huber* et *Kasler*[15]) tandis que la détermination par action d'une solution aqueuse de nitrite *(van Slyke)* fournit un résultat erroné.

Literatur

[1] *G. Kainz* und *F. Kasler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 62.

[2] *R. Griot* und *Th. Wagner-Jauregg*, Helv. Chim. Acta **41**, 867 (1958); **42**, 121 (1959); *Th. Wagner-Jauregg*, Angew. Chem. **71**, 164 (1959).

[3] *Th. Wagner-Jauregg*, private Mitteilung.

[4] *R. Griot* und *Th. Wagner-Jauregg*, Helv. Chim. Acta **42**, 605 (1959).

[5] *G. Kainz, F. Kasler* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 875.
[6] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 337.
[7] *S. Gabriel* und *Th. Heymann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2502 (1890); s. auch *M. Bergmann* und *S. Sabatay*, Z. physiol. Chem. **137**, 52 (1924).
[8] *H. Wenker*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2152 (1938).
[9] *E. M. Fry*, J. Org. Chem. **15**, 802 (1950); **14**, 887 (1948).
[10] *A. A. Goldberg* und *W. Kelly*, J. Chem. Soc. London **1948**, 1919.
[11] *N. J. Leonard* und *G. W. Leubner*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3405, 3408 (1949).
[12] *S. Gabriel* und *J. Colman*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 518 (1908); **42**, 1238 (1909).
[13] *O. Gerngroß*, Ber. dtsch. chem Ges. **46**, 1913 (1913); siehe auch *K. Hofmann* in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 6/1, Imidazoles and Its Derivatives. New York: Interscience. 1953. S. 275.
[14] *J. Markwalder*, J. prakt. Chem. **75**, 339 (1907).
[15] *G. Kainz, H. Huber* und *F. Kasler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 744.
[16] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 51.

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Mikrobestimmung von Glykolätherverbindungen

Von

Gerald Kainz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1959)

Vor kurzem hatte ich die Aufgabe, eine Glykoläthergruppe |(O) $-CH_2-CH_2-OH$| im Mikromaßstab zu bestimmen. Bei Durchsicht der Literatur fand ich die Halbmikromethode von *P. W. Morgan*[1] (s. auch *H. J. Lortz*[2]), bei der die Glykolätherverbindung durch siedende Jodwasserstoffsäure gespalten wird. Hierbei bilden sich die Jodide I und II. Das Jodid II (Jodäthanol) gibt bei weiterer Reaktion mit Jodwasserstoffsäure *Äthyljodid* und *Äthylen.*

$$\underset{}{R'-O-CH_2-CH_2-OH} \xrightarrow{HJ} \underset{(I)}{R'J} + \underset{(II)}{J-CH_2-CH_2-OH}$$

$$J-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{HJ} CH_3-CH_2-J + CH_2=CH_2$$

Morgan destillierte Äthyljodid und Äthylen aus dem Reaktionsgemisch ab und bestimmte Äthyljodid nach Absorption in alkoholischer Silbernitratlösung argentometrisch; Äthylen wurde nach Absorption in gestellter Bromlösung bromometrisch erfaßt. Pro Mol Substanz wurde 1 Mol (Äthyljodid + Äthylen) erhalten.

Bei dem Versuch, diese Methode in den *Mikromaßstab* zu übertragen, zeigte sich, daß die Bestimmung von Äthylen auf obige Weise schwierig ist. Es gelang mir zwar, diese Schwierigkeiten zu beheben und auf dieser Basis eine *vorläufige* Mikrobestimmung auszuarbeiten, doch befriedigte diese wegen des erforderlichen Aufwandes nicht.

So war zur Absorption von Äthylen ein langer Spiralwäscher nötig, da Äthylen von verd. Bromlösung nur langsam absorbiert wird. Weiters waren Maßnahmen nötig, um Bromverluste aus der Brommaßlösung zu vermeiden.

So traten anfänglich Verluste auf, als die Bromlösung in die Vorlage pipettiert wurde. Ich gestaltete daher die Vorlage so, daß ich die Bromlösung unmittelbar in der Vorlage (aus Bromat + Bromid + Schwefelsäure) herstellen konnte. Verluste kamen vorerst auch dadurch zustande, daß beim Durchleiten eines inerten Gases während der Bestimmung Brom aus der Vorlage verflüchtigt wurde. Zur Ausschaltung dieses Fehlers schloß ich an die Bromvorlage eine Vorlage mit Kaliumjodid an. Da sich auch Jod als etwas flüchtig erwies, war eine weitere Vorlage mit gestellter Thiosulfatlösung nötig.

Diese vorläufige Mikromethode lieferte zwar brauchbare Werte, doch schien sie mir für Serienbestimmungen zu umständlich. Eine *einfachere Lösung* erreichte ich schließlich dadurch, daß ich *Äthylen gasvolumetrisch* bestimmte. Hierzu verband ich die übliche Methoxylapparatur (nach *Vieböck*[3]) mit einem Azotometer (nach *Pregl*) und führte die Ätherspaltung in Kohlendioxyd-Atmosphäre durch.

In der Methoxylapparatur wird die Glykolätherverbindung durch Jodwasserstoffsäure gespalten. Die Reaktionsprodukte Äthyljodid und Äthylen werden durch Kohlendioxyd in die erste Vorlage gespült, wo Äthyljodid durch Silbernitrat absorbiert wird. Äthylen wird vom Spülgas in das Azotometer transportiert, wo nach Absorption von Kohlendioxyd Äthylen übrigbleibt.

Die Bestimmung von Äthylen ist auf diese Weise einfach und genau. Aus der Größe der im Azotometer aufsteigenden Blasen kann man überdies auf den Verlauf der Ätherspaltung schließen. Das Ende der Reaktion ist an den Mikroblasen erkennbar. Während man bisher annahm, daß Glykoläther sowie Glykol 1 Stunde Reaktionszeit benötigen, fand ich, daß Äthylenglykol durch Jodwasserstoffsäure schon binnen 10 Minuten quantitativ in Äthyljodid und Äthylen übergeführt wird. Hingegen benötigen Glykoläther 1 Stunde. Man kann daraus schließen, daß die Spaltung der Ätherbindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Zum Unterschied von *Morgan*[1] beobachtete ich, daß die Hauptmenge der Glykoläthergruppe in Form von Äthylen anfällt und daß relativ wenig Äthyljodid gebildet wird. Zum Teil mag dies an der verwendeten Apparatur liegen.

In der Folge erwies es sich als notwendig, auch die argentometrische Bestimmung von Äthyljodid, die *Morgan* nach *Volhard* durchführte, den Mikromengen anzupassen; denn bekanntlich ist der Umschlagspunkt bei dieser Titration nicht sehr scharf erkennbar.

Mit Erfolg ließ sich die von uns (*Kainz* und *Resch*[4]) in einem anderen Zusammenhang ausgearbeitete argentometrische Titration mit *Jodstärke-Endpunkt* verwenden. Hierbei ist der Endpunkt auf 0,01 ml genau feststellbar.

Bei dieser Titration wird die nicht verbrauchte Silberlösung mit Kaliumjodid zurücktitriert. Als Indikator dient Stärke sowie eine geringe Menge Jod (in Alkohol). Solange noch Silberionen vorhanden sind,

bildet sich Silberjodid. Ist der Äquivalenzpunkt erreicht, so bewirkt der erste Tropfen überschüssigen Jodids sofort eine intensive Blaufärbung; denn bekanntlich ist zur Jodstärke-Reaktion nicht nur Jod und Stärke, sondern auch Jodid notwendig *(Kolthoff*[5]*)*.

Ich habe nochmals die Genauigkeit und Empfindlichkeit dieser Titration überprüft. Demnach hängt die Empfindlichkeit der Titration von der *Qualität der Stärkelösung* sowie von der *zugesetzten Jodmenge* ab. Eine besonders gute Stärkelösung erhält man, wenn man die Stärke vorher in Wasser suspendiert und mit Lauge behandelt *(Resch*[6]*)*.

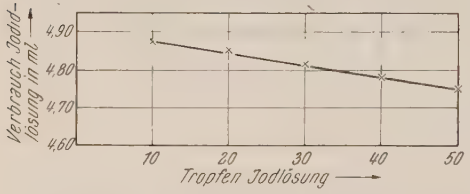


Abb. 1. Titration von Silbernitrat mit Jodid (zirka 0,01-n Lösungen). Abhängigkeit des Umschlagpunktes von der zugesetzten Jodmenge (1 Tropfen = 0,02 ml 0,1%ige Jodlösung; Titrationsvolumen = 25 ml)

Bei Erhöhung des Jodzusatzes wird die Farbänderung am Umschlagspunkt wesentlich intensiver. Allerdings ist dem Jodzusatz eine obere Grenze gesetzt, da Jod in Silberlösung geringfügig hydrolysiert wird (vgl. [4]). Abb. 1 zeigt das Ausmaß der Hydrolyse: mit steigender Jodmenge wird für eine vorgelegte Menge Silbernitrat weniger Jodid verbraucht. Bei der von uns gewählten Jodkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$-n entsteht jedoch noch kein nennenswerter Fehler; anderseits ist diese Konzentration ausreichend, um den Endpunkt der Titration auf 0,01 ml genau feststellen zu können.

Zinneke[7] hat in Ergänzung unserer Titration eine Lösung von Jod in Chlorbenzol (statt in Alkohol) empfohlen. Ein Vergleich zeigt, daß beide Lösungen gleich gut verwendbar sind.

Mit Hilfe der oben angeführten Methoden läßt sich das bei der Spaltung von Glykoläthern entstehende Äthyljodid und Äthylen auch in Mikromengen exakt und einfach ermitteln. Die Fehlergrenze der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,3%.

Experimenteller Teil

Apparatur

Es wird die bewährte Methoxylapparatur nach *Vieböck*[3] verwendet, die ohne Umänderung zur Bestimmung von Glykoläthern verwendbar ist. An diese Apparatur schließt man einen Patenthahn (zur Entlüftung) sowie ein Azotometer nach *Pregl* an. Abb. 2 zeigt diese Anordnung*. Als Kohlendioxydquelle dient eine mit Trockeneis gefüllte Thermosflasche (0,5 l Inhalt), die mit einem Überdruckventil und Absperrhahn versehen ist.

Reagenzien

Jodwasserstoffsäure, d = 1,7; 1,5-ml-Pipette.
Phenol.
Cadmiumacetat, 5%ige wäßrige Lösung; 2-ml-Pipette.

* Herstellerfirma: P. Haack, Wien IX.

Roter Phosphor.

Silbernitrat, 0,01-n Lösung in Eisessig. Man löst eine genaue Einwaage von Silbernitrat (zirka 0,85 g) in wenig Wasser und verdünnt mit Eisessig auf 500 ml. 5,00-ml-Pipette.

Kalilauge, 50%ig.

Jodlösung (0,1 g in 100 ml Äthanol oder Chlorbenzol); Tropfpipette.

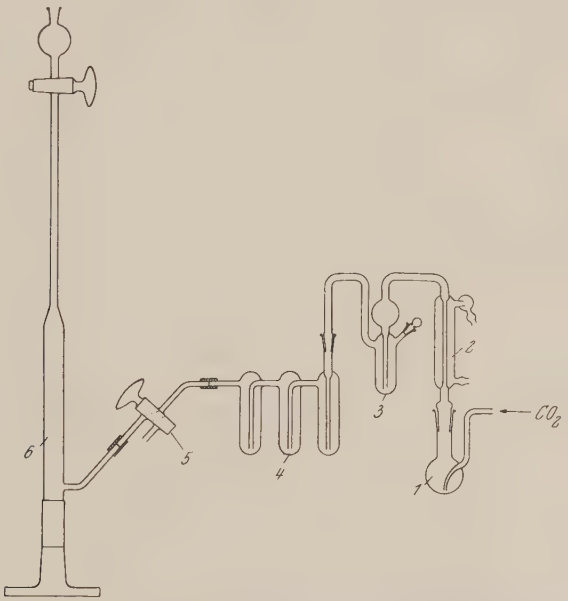


Abb. 2. Apparatur zur Mikrobestimmung von Glykoläthergruppen
1 Reaktionskölbchen, *2* Kühler, *3* Wäscher, *4* Vorlage, *5* Entlüftungshahn, *6* Azotometer

Kaliumjodid, 0,01-n Lösung. Titerstellung gegen Silbernitrat.

Stärkelösung. 10 g Stärke werden in 1000 ml Wasser suspendiert und allmählich unter Rühren mit 30 g Kaliumhydroxyd versetzt. Nachdem man 1 Stunde stehen gelassen hat, neutralisiert man mit konz. Schwefelsäure gegen Lackmus und versetzt mit 5 ml Eisessig. 1-ml-Pipette.

Ausführung der Bestimmung

Man gibt in den Wäscher eine Spatelspitze roten Phosphor sowie 2 ml Cadmiumsulfatlösung. Dann pipettiert man in die Vorlage 5,00 ml 0,01-n Silbernitratlösung in Eisessig und verteilt die Lösung auf die drei Absorptionsgefäße. Man fettet hierauf den Verbindungsschliff mit Graphitvaselin und verbindet die Vorlage einerseits mit der übrigen Methoxylapparatur, anderseits mit einem Azotometer. Nun wägt man in das trockene Reaktionskölbchen 3 bis 5 mg Substanz ein, gibt Phenol dazu und löst die Probe unter leichtem Erwärmen auf. Bei flüssigen Substanzen, die in einer Kapillare eingewogen werden, ist diese Maßnahme

nicht nötig. Man versetzt sodann die Probe mit 1,5 ml Jodwasserstoffsäure, benetzt den Schliff des Kölbchens mit Phosphorsäure (d = 1,7) und schließt das Reaktionsgefäß an die Apparatur an. Schließlich verbindet man die Kohlendioxydquelle über ein Glasrohr mit der Apparatur.

Es ist wichtig, daß alle Verbindungsstellen dicht schließen, da sonst bei Druckschwankungen (im Falle eines Siedeverzuges) Luft in die Apparatur eingesaugt würde. Für Gummiverbindungen ist ein guter Vakuumschlauch zu wählen. Die Schliffverbindungen werden mit Stahlfedern, die Gummiverbindungen mit Drahtligaturen gesichert.

Die Apparatur wird solange mit Kohlendioxyd ausgespült, bis im Azotometer Mikroblasen aufsteigen (Spülzeit etwa 15 Minuten). Dann reduziert man das Tempo des Kohlendioxydstroms auf etwa 4 ml/min, setzt den Rückflußkühler in Betrieb und erhitzt die Jodwasserstoffsäure im Reaktionskölbchen zum Kochen. Nach kurzer Zeit sind in den Vorlagen die ersten Anteile der Reaktionsprodukte (Äthyljodid und Äthylen) feststellbar. Bei Alkoxylbestimmungen unterbleibt hingegen die Gasentwicklung im Azotometer, so daß man an Hand dieser Beobachtung zwischen Alkoxyl- und Glykoläthergruppen unterscheiden kann.

Sobald im Azotometer wieder Mikroblasen auftreten, stellt man den Rückflußkühler ab und treibt die letzten Anteile von Äthyljodid in die Vorlage über; hierzu sind etwa 5 bis 10 Minuten erforderlich. Man löst nun die Verbindung zum Azotometer und nimmt die Vorlage ab. Dann füllt man den ersten Wäscher mit Wasser, bringt die Flüssigkeit durch Kippen in den zweiten und dritten Wäscher und entleert sie in einen Erlenmeyerkolben. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Zu dieser Lösung (Volumen 20 bis 25 ml) setzt man 2 ml Stärkelösung sowie Jodlösung (8 Tropfen pro 10 ml Lösung) hinzu und titriert mit 0,01-n Jodidlösung bis zur Blaufärbung.

Zur Ermittlung der Äthylenmenge liest man das Volumen im Azotometer, die Raumtemperatur t sowie den Barometerstand p ab. Für die Berechnung des Glykoläthergehaltes gilt folgende Beziehung:

$$\%C_2H_4OH = \frac{100 \cdot V_{AgNO_3} \cdot f_{AgNO_3} \cdot 45{,}06}{\text{Einwaage}} + \frac{100 \cdot V_{C_2H_4} \cdot F_n \cdot 45{,}06}{28{,}02 \cdot \text{Einwaage}}$$

f_N ist der Faktor aus der Stickstoffreduktionstabelle bei der Temperatur t und dem Druck p.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. *Walther H. Brunner* (Research Laboratories, Lawrence Richard Bruce, Stamford, USA) für die gewährte Hilfe sowie für die Überlassung von Testsubstanzen zu danken.

Zusammenfassung

Es wurde eine Mikromethode zur Bestimmung von Glykoläthergruppen ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß Glykoläther mit siedender Jodwasserstoffsäure 1 Mol (Äthyljodid + Äthylen) geben. Es wird eine Methoxylapparatur verwendet, die mit einem Azotometer verbunden ist. Das entstehende Äthyljodid und Äthylen werden durch Kohlendioxyd in eine Vorlage mit gestellter Silbernitratlösung (in Eisessig) gespült, wo Äthyljodid absorbiert wird. Das Äthylen wird vom Spülgas in das Azotometer übergeführt, wo nach Absorption von Kohlendioxyd Äthylen übrigbleibt. Zur Ermittlung des Äthyljodids wird die vorgelegte Silbernitratlösung mit Kaliumjodid unter Verwendung von Jod und Stärke als Indikator zurücktitriert. Es wurde gefunden, daß bei der Spaltung von Glykoläthern hauptsächlich Äthylen und nur wenig Äthyljodid entsteht. Äthylenglykol reagiert binnen 10 Minuten quantitativ zu Äthyljodid und Äthylen, während Glykoläther etwa 1 Stunde Reaktionszeit benötigen.

Summary

A method was developed for the micro determination of glycol ether groups. It is based on the fact that glycol ethers yield one mol (ethyl iodide plus ethylene) with boiling hydriodic acid. The resulting ethyl iodide and ethylene are swept by means of carbon dioxide into a receiver charged with standard silver nitrate (in glacial acetic acid) where the ethyl iodide is absorbed. The ethylene is carried by the carrier gas into the azotometer where, following absorption of carbon dioxide, the ethylene is left. The ethyl iodide is determined by back-titrating the receiving silver nitrate with potassium iodide using iodine and starch as indicator. It was found that the cleavage of glycol ethers yields chiefly ethylene and only little ethyl iodide. Ethylene glycol produces ethyl iodide and ethylene quantitatively within 10 minutes, whereas the time required for glycol ethers is around 1 hour.

Résumé

Mise au point d'une microméthode pour la détermination des groupements éthers glycoliques. La méthode repose sur la réaction de l'éther glycolique sur l'acide iodhydrique bouillant pour donner une molécule du mélange (iodure d'éthyle + éthylène). A cette fin, on emploie un appareil de détermination des groupes méthoxyles connecté à un azotomètre. L'iodure d'éthyle et l'éthylène formés, entraînés par un courant d'anhydride carbonique, sont lavés dans une allonge contenant une solution titrée de nitrate d'argent (dans l'acide acétique). L'iodure d'éthyle y est absorbé. L'éthylène est entraîné par le gaz vecteur dans l'azotomètre où il se dégage après absorption de l'anhydride carbonique. La détermination de l'iodure d'éthyle est effectuée par titrage en retour de la solution de nitrate d'argent par l'iodure de potassium avec emploi d'iode et d'empois d'amidon comme indicateurs. Il a été établi que lors de la scission des éthers glycoliques il se produit principalement de l'éthylène et très peu d'iodure d'éthyle. L'éthylèneglycol réagit quantitativement en moins de 10 minutes et est transformé en iodure d'éthyle et éthylène, tandis que les éthers glycoliques nécessitent environ une heure de durée de réaction.

Literatur

[1] *P. W. Morgan*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 500 (1946).

[2] *H. J. Lortz*, Analyt. Chemistry **28**, 892 (1956).

[3] *F. Vieböck*, in *Hoppe-Seyler/Thierfelder*, Handbuch der physiol. und pathol.-chem. Analyse, 10. Aufl., Bd. III, S. 299. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1955; s. auch *W. Schöniger*, Angew. Chem. **67**, 264 (1955).

[4] *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 292 (1952).

[5] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse II, 2. Aufl., Berlin: J. Springer. 1931. S. 365.

[6] *A. Resch*, Private Mitteilung.

[7] *F. Zinneke*, Hinweis in *Pregl-Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 161.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest

Beiträge zur Chemie des Selens und der Selenverbindungen. VI*

Nachweis geringer Mengen Selenat mit p-Äthoxychrysoidin

Von

L. Barcza und E. Schulek

(Eingegangen am 6. November 1959)

Nur wenige Publikationen der Fachliteratur befassen sich mit dem Nachweis von Selenat und die Zahl der für diesen Zweck geeigneten Reaktionen ist gleichfalls gering.

Die Metallselenate sind im allgemeinen ziemlich leicht lösliche Verbindungen, die auf Niederschlagsreaktionen basierenden Nachweismethoden entbehren daher die notwendige Empfindlichkeit. Dabei soll jedoch bemerkt werden, daß das Silberselenat im Gegensatz zu Silbersulfat in acetonhaltigem Medium sehr schwer löslich ist[1].

Die am meisten verbreitete Methode zum Nachweis von Selenat beruht auf der Reduktion zu elementarem Selen. Diese kann entweder direkt durchgeführt werden, oder man reduziert das Selenat vorerst zu Selenit.

Zum Nachweis von Selenit sind weit mehr und um vieles empfindlichere Reaktionen bekannt, die nach Reduktion des Selenats mit konz. Salzsäure erfolgreich angewandt werden können. So läßt sich mit Hilfe von asymmetrischem Diphenylhydrazin nur etwa 0,1 mg, nach Reduktion zu Selenit jedoch auch noch 1 μg Selenat nachweisen[2].

Die Selenat-Jodid-Reaktion wird auch zum Nachweis von Selenat nach der Fluoreszenzmethode verwendet[3].

Überblickt man die gegenwärtig bekannten und in der Literatur beschriebenen Methoden zum Nachweis von Selenat, so kann man feststellen, daß bisher keine entsprechend empfindliche und — mehr oder

* I. Mitteilung: Z. analyt. Chem. **139**, 20 (1953). II. bis IV. Mitteilung: **Talanta, 3, 23, 27, 31** (1959). V. Mitteilung: J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

minder – selektive Reaktion verfügbar ist. Bei den Nachweisreaktionen wirken Sulfat und Selenit störend, ersteres bei vielen, letzteres bei allen.

Müller[4] befaßte sich mit dem Nachweis von Selenat neben Selenit und schlägt vor, das Selenit in stark schwefelsaurer Lösung mit Sulfit zu reduzieren, das gebildete Selen durch Filtration zu entfernen und das Selenat hernach mit Salzsäure und Natriumsulfit gleichfalls zu elementarem Selen zu reduzieren. Im allgemeinen ist diese Methode jedoch — wahrscheinlich weil sich bei der Reaktion zwischen SO_2 und Selendioxyd Selenopolythionsäuren bilden — ziemlich unverläßlich.

Da wir bei unserer Arbeit eine geeignete Methode zum Nachweis von Selenat (in erster Linie neben Sulfat und Selenit) benötigten, setzten wir uns die Ausarbeitung eines neuen, besseren Verfahrens zum Ziel.

Wir gingen dabei von jenen Beobachtungen aus, nach denen sich Selenat und Selenit bei verschiedenen Redox-Reaktionen voneinander abweichend verhalten. Bei einem Teil der Reaktionen (J^-, SO_2 usw.) läßt sich das Selenit leichter reduzieren, in anderen Fällen (Cl^-, Br^- usw.) erweist sich das Selenat als stärkeres Oxydationsmittel.

Bekanntlich läßt sich Bromid in stark saurem Medium — besonders in der Wärme — mit Selenat zu Brom oxydieren[5]:

$$HSeO_4^- + 3\,H^+ + 2\,Br^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + Br_2 + H_2O. \qquad (1)$$

Selenit reagiert in wässeriger Lösung mit Bromwasserstoffsäure nach folgender Gleichung[6]:

$$H_2SeO_3 + 6\,HBr \rightleftharpoons H_2[SeBr_6] + 3\,H_2O. \qquad (2)$$

Mit zunehmender Verdünnung der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht allmählich ganz in Richtung der selenigen Säure.

Man darf dabei nicht unberücksichtigt lassen, daß außer der in Gl. (2) angegebenen Reaktion auch ein anderer Zersetzungsprozeß vor sich gehen kann, und zwar:

$$2\,H_2[SeBr_6] \rightleftharpoons \{2\,SeBr_4 + 4\,HBr\} \rightleftharpoons Se_2Br_2 + 3\,Br_2 + 4\,HBr. \qquad (3)$$

Auch Se_2Br_2 kann sich zersetzen, wobei sich letzten Endes elementares Selen bildet.

Das Gleichgewicht der Reaktion (3) ist weitgehend nach links verschoben. Man darf daher annehmen, daß diese Reaktion bei entsprechend gewählten Bedingungen (falls wenig Selenit vorhanden ist) vernachlässigt werden kann.

Ausgehend von (1) und (2) versuchten wir nun, das in stark sauren, bromidhaltigen Lösungen verschieden große Oxydationspotential des Selenats und Selenits unter Anwendung eines entsprechenden Redox-Indikators für analytische Zwecke auszunützen.

Nach den bisherigen Versuchen entspricht das p-Äthoxychrysoidin für diese Zwecke am besten[7].

Beschreibung der Methoden

Reagenzien

Schwefelsäure, konz.

Kaliumbromid.

0,01-, 0,004- und 0,001%ige p-Äthoxychrysoidinlösung (die mit reinem Alkohol hergestellte 0,2%ige Lösung wird mit Wasser entsprechend verdünnt; die Lösung soll von Fall zu Fall frisch hergestellt werden).

Die Reagenzien müssen analytisch rein sein.

Die Reaktionen wurden in 75 mm langen Proberöhren mit 10 mm Durchmesser durchgeführt. Wir ergänzten die auf Selenat zu prüfende Lösung auf 0,5 ml, lösten darin 0,05 g Kaliumbromid auf und gaben dann 0,5 ml verd. Schwefelsäure (1 : 1) hinzu; hierauf wurde zum Reaktionsgemisch 1 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung zugegeben. Die Proberöhren wurden nun in ein kochendes Wasserbad gestellt. Die Zeit des Farbumschlags — von Rot über Violett auf Gelb — war dem Selenatgehalt der Lösung proportional. Für Mengen zwischen 5 und 50 μg Selenat konnte die 0,01%ige p-Äthoxychrysoidinlösung verwendet werden; mit dieser ließen sich auch die Differenzen in den Reaktionszeiten beobachten. Bei Verwendung einer stärker verd. p-Äthoxychrysoidinlösung läuft die Reaktion sehr rasch, innerhalb weniger Sekunden ab.

Bei Mengen zwischen 1 und 5 μg verläuft die Reaktion so langsam, daß der Nachweis unsicher wird. Wenn man in diesen Fällen 0,004%ige p-Äthoxychrysoidinlösung anwendet und gleichzeitig auch eine Blindprobe durchführt, können auch 1 bis 5 μg Selenat mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Führt man die Reaktion so durch, daß man in 0,3 ml Lösung 0,02 g Kaliumbromid löst und dann 1 Tropfen 0,001%ige p-Äthoxychrysoidinlösung sowie 0,1 ml konz. Schwefelsäure zugibt, lassen sich bei Erwärmen auch noch 0,2 μg Selenat nachweisen.

Die Erfassungsgrenze beträgt also 0,2 μg SeO_4^{2-}.

Grenzkonzentration: 1 : 1500000.

$pD = 6{,}2$.

Wenn die Menge des vorhandenen Selenits nicht mehr als 0,8 mg beträgt, können mit diesem Verfahren unter Anwendung von 0,01%iger p-Äthoxychrysoidinlösung 0,8 μg Selenat und bei Anwendung von 0,004%iger p-Äthoxychrysoidinlösung, wenn nicht mehr als 0,2 mg Selenit gleichzeitig vorhanden sind, 0,2 μg Selenat, das heißt also in beiden Fällen 1% Selenat noch mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Über die störenden Wirkungen anderer Stoffe gibt die Tabelle 1 Aufschluß; zu den dort angeführten Daten soll noch folgendes bemerkt werden:

Tabelle 1. Nachweis von 2 μg Selenat in 1 ml Lösung in Gegenwart fremder Stoffe, bei Verwendung von 0,004%iger p-Äthoxychrysoidinlösung

Fremdionen	Maximale Menge		verkürzt	verlängert
	in mg	im Verhältnis zum Selenat	die Reaktionszeit	
Na^+	> 20	> 10000		
K^+	> 20	> 10000		
NH_4^+	> 20	> 10000		
Ca^{2+}	20	1 : 10000		+
Ba^{2+}	20	1 : 10000		+
Pb^{2+}	20	1 : 10000		+
Hg^{2+}	10*	1 : 5000	+	
Ni^{2+}	2*	1 : 1000		
Cu^{2+}	0,05*	1 : 25	+	
Fe^{3+}	0,01*	1 : 5	+	
Fe^{3+} [a]	0,04*	1 : 20	+	
Cl^-	> 20	> 10000		
SO_4^{2-}	> 20	> 10000		
ClO_4^-	> 20	> 10000		
Br^-	> 20	> 10000	(+)	
PO_4^{3-}	> 20	> 10000		
CO_3^{2-}	> 20	> 10000		
WO_4^{2-}	6*	1 : 3000		
NO_3^-	0,02*	1 : 10	+	
J^-	0,002	1 : 1		+
SeO_3^{2-}	0,2*	1 : 100	+	
Br_2 [b]	> 20	> 10000	(+)	
BrO_3^- [c]	> 1	> 500	(+)	
$(NH_2)_2$ [d]	> 1	> 500		
SO_2 [e]	> 20	> 1000		(+)

* Größere Menge darf nicht vorhanden sein, auch wenn mehr als 2 μg Selenat nachgewiesen werden sollen.

[a] In phosphorsaurem Medium.

[b] Mit einem Gasstrom ausgetrieben.

[c] Nach Reduktion mit Bromid und Entfernen des gebildeten Broms.

[d] Nach Oxydation mit Brom und Entfernen des Bromüberschusses.

[e] Aus salzsaurer Lösung durch Gas vertrieben.

Die störende Wirkung von Eisen(III) konnte durch Zugabe eines Tropfens konz. Phosphorsäure vermindert werden.

Oxydierende und reduzierende Stoffe stören die Reaktion, wir beobachteten jedoch, daß sich elementares Brom mit einem lebhaften Gasstrom auch kalt aus der Lösung vertreiben läßt. (Das Gas — Luft, Kohlendioxyd, Stickstoff usw. — wurde durch eine bis auf den Boden der Proberöhre geführte Kapillare 5 Minuten hindurch in lebhaftem Strom durch die Lösung getrieben.) Dies ermöglicht den Nachweis

von Selenat auch neben elementarem Brom, sowie in Gegenwart von mit Brom oxydierbaren, reduzierenden und mit Bromid in der Kälte reduzierbaren Substanzen. Hierzu möchten wir noch bemerken, daß Selenat in stark saurer Lösung durch Brom nicht oxydiert wird, seine Anwendung beeinflußt daher die Ergebnisse auch in Gegenwart von Selenit nicht.

Schwefeldioxyd läßt sich nur aus salzsaurer Lösung entfernen, wir verwendeten deshalb statt verd. Schwefelsäure 0,5 ml 20%ige Salzsäure.

Es empfiehlt sich in jedem Falle, auch eine Blindprobe durchzuführen.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Beobachtung, daß sich Selenat und Selenit in stark sauren, bromidhaltigen Lösungen gegenüber Reduktionsmitteln verschiedenartig verhalten, gelang es, eine empfindliche und in Gegenwart zahlreicher anderer Stoffe durchführbare Methode zum Nachweis von Selenat auszuarbeiten (Erfassungsgrenze: 0,2 μg in 0,3 ml; $pD = 6{,}2$). Die erhöhte Oxydationsbereitschaft des Selenats wird mit p-Äthoxychrysoidin-Indikator nachgewiesen. Es wird eine Methode vorgeschlagen, mit der auch die störende Wirkung oxydierend oder reduzierend wirkender Stoffe ausgeschaltet werden kann. Das Verfahren ist nicht nur wegen seiner großen Empfindlichkeit, sondern auch deshalb besonders vorteilhaft, weil es den Nachweis von Selenat auch in Gegenwart von Sulfat sowie einer hundertfachen Menge Selenit ermöglicht.

Summary

On the basis of the observation that selenite and selenate react differently toward reducing agents in strong acidic solutions containing bromide, a sensitive method was developed for the detection of selenate which can be used in the presence of other materials (limit of detection: 0.2 μg in 0.3 ml; $pD = 6.2$). The enhanced oxidation preparedness of selenate is shown with *p*-ethoxychrysoidin indicator. A method is proposed in which the interfering action of oxidizing or reducing materials can be averted. The method is advantageous not only because of its high sensitivity but also because it makes possible the detection of selenate even in the presence of sulfate as well as a hundredfold amount of selenite.

Résumé

En partant de l'observation que les séléniates et les sélénites se comportent de façon différente en solutions acides fortes contenant des bromures, il a été possible de mettre au point une méthode sensible d'identification des séléniates en présence de nombreuses autres substances (limite de sensibilité: 0,2 μg en 0,3 ml; $pD = 6{,}2$). Le pouvoir oxydant accru du séléniate est indiqué par la *p*-éthoxychrysoïdine comme indicateur. Les auteurs recommandent une méthode qui permet d'éliminer également l'action perturbatrice de substances oxydantes et réductrices. L'avantage de la méthode

ne réside pas uniquement dans sa grande sensibilité, mais également dans le fait qu'elle permet l'identification de séléniate en présence de sulfate, ou encore en présence de quantités cent fois plus élevées de sélénite.

Literatur

[1] *R. Ripan*, Z. analyt. Chem. **125**, 38 (1942).
[2] *F. Feigl* und *V. Demant*, Mikrochim. Acta **1**, 322 (1937).
[3] *Hidehiro Gotô*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I, **29**, 204 (1940); zitiert nach Chem. Zbl. **1941**, I, 1069.
[4] *E. Müller*, Z. physik. Chem. **100**, 346 (1922).
[5] *F. A. Gooch* und *W. S. Scoville*, Z. anorg. Chem. **10**, 256 (1895).
[6] *A. Gurbier* und *F. Engeroff*, Kolloid-Z. **15**, 196 (1914).
[7] *E. Schulek* und *P. Rózsa*, Z. analyt. Chem. **115**, 185 (1939).

Aus dem Anorganischen und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

Sulfatnachweis in einem Tropfen unter Anwendung des Ringofens aus Glas

Von

H. Ballczo und **M. Hodos**

(Eingegangen am 17. November 1959)

Wie von anderer Seite bereits berichtet[1], eignet sich der Tüpfelnachweis des Bariums mit rhodizonsaurem Natrium auch zu einem qualitativen Sulfatnachweis. Solche als „Ausbleichreaktionen" charakterisierbare Nachweisverfahren sind, obwohl in der Analytik sehr weit verbreitet, leider von nicht allzu großer Empfindlichkeit. Handelt es sich doch bei allen derartigen Reaktionen nur um eine Farbschwächung. Im vorliegenden Fall wird das rotbraune Bariumrhodizonat durch die nachzuweisenden Sulfationen in weißes Bariumsulfat verwandelt. Eine Farbänderung von rotbraun nach blau durch Zugabe von Silberionen, wie sie neuerlich *H. Weisz*[2] anwandte, bringt eine gewisse Empfindlichkeitssteigerung.

Der Ringofen aus Glas[3] ermöglicht eine saubere Auftrennung der Reaktionsprodukte und damit nicht nur eine neue mikroanalytische Arbeitsweise, sondern auch eine nicht unbedeutende Steigerung der Empfindlichkeit des Sulfatnachweises. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit, störende Elemente wie Blei, Thallium usw. abzutrennen. 5 ng Sulfation konnten auf diese Weise eben noch deutlich nachgewiesen werden.

Unter Verwendung der mattgeschliffenen, mit einer 12-mm-Bohrung versehenen Glasplatte werden Natriumrhodizonat, Bariumnitrat und Natriumchlorid mit 0,001-n Salzsäure in den ersten Ring gewaschen. Dieser ist infolge Bildung einer Additionsverbindung Bariumrhodizonat-Natriumchlorid* kräftig hellrot gefärbt. Soll der Nachweis empfindlich sein, so muß der Überschuß an Bariumionen aus diesem Ring entfernt

* Über die Zusammensetzung dieser Verbindung wird gesondert berichtet werden.

werden, indem man mehrmals mit 0,001-n methylalkoholischer Salzsäure auswäscht. Diese löst nur die nicht an Rhodizonat gebundenen Bariumionen, die nach Entfernung der Glasplatte im zweiten Ring fixiert werden, dort aber zunächst unsichtbar bleiben. Es ist bei diesem Waschvorgang weniger entscheidend, ob in der Zone zwischen dem ersten und dem zweiten Ring noch Bariumionen verbleiben, da die noch näher anzugebenden Versuchsbedingungen die Bildung von Bariumrhodizonat in dieser Zone nicht zulassen. Hingegen ist wesentlich, daß der Überschuß an Bariumionen aus dem ersten Ring vollständig entfernt wird.

Nachdem dies erreicht ist, erfolgt die Umsetzung des hellrot gefärbten Bariumrhodizonats mit den Sulfationen, die aus dem Probetropfen mittels 0,001-n Salzsäure in den ersten Ring gewaschen werden. Bei etwaiger Anwesenheit störender Ionen in der Probelösung muß der auf die Mitte des Filters aufgebrachte Probetropfen zuvor mit geeigneten Fällungsmitteln behandelt bzw. mit Schwefelwasserstoff geräuchert werden, um diese Ionen an Ort und Stelle zu fixieren. Die in den ersten Ring gewaschenen Sulfationen reagieren auch in kleinster Menge und setzen dort die äquivalente Menge Rhodizonationen frei, die als Rhodizonsäure mit Hilfe 0,001-n methylalkoholischer Salzsäure selektiv in den zweiten Ring gewaschen werden, wo ihre neuerliche Umsetzung mit dem dort befindlichen Barium zu rotbraunem Bariumrhodizonat stattfindet. So konnte die wenig empfindliche Ausbleichreaktion in eine Farbreaktion und damit in ein empfindliches Nachweisverfahren umgewandelt werden.

Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß der Nachweis so geringer Mengen an Sulfationen größte Sorgfalt bei der Durchführung und sauberste Reagenzien zur Voraussetzung hat. Auch das verwendete Papier — wir bevorzugten quantitative Blauband-Rundfilter mit einem Durchmesser von 55 mm (Fa. Schleicher & Schüll) — mußten wir für diese subtilen Untersuchungen von den in methylalkoholischer Salzsäure löslichen Bestandteilen (organischen Verunreinigungen) vorerst befreien. Dazu gebrauchten wir eine zweite, gleich große Glasplatte mit einer Bohrung von 32 mm Durchmesser, die, auf den gläsernen Ringofen gebracht, einer um 5 mm weiteren Wärmebarriere (dritter Ring) entspricht. Vor Verwendung eines Blaubandfilters wurde es am gläsernen Ringofen mit methylalkoholischer Salzsäure gewaschen. Die die Bestimmung störenden organischen Verunreinigungen des Filters gelangen so bis in diesen „dritten Ring".

Damit ist der für die Bestimmung benötigte innere Teil des Filters — bis zu einem Durchmesser von 32 mm — praktisch von diesen organischen Verunreinigungen befreit. Es hat sich nicht bewährt, das gesamte Filter in Methylalkohol zu waschen. Weiters mußte die erste Ringzone, die das Bariumrhodizonat enthält, durch Zusatz von Natriumchlorid stabilisiert werden. Dabei dürfte es sich um die Bildung einer thermo-

stabileren Molekülverbindung handeln, da die Farbe nach Zusatz von Natriumchlorid eine bedeutende Aufhellung nach hellrot erfährt und bis zu 130° C unverändert bleibt. Man erhält so gut reproduzierbare Leerwerte.

Ferner soll man beim Ablauf dieser chemischen Umsetzungen am Ringofen stets bemüht sein, immer nur einen der beiden Reaktionspartner in beweglicher Phase, das heißt in Lösung, hinzuzubringen. Der zweite Partner muß schon im Ring fixiert, also am Papier niedergeschlagen sein. Nur so kann man scharfe Reaktionsringe erhalten.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden mit dem neuen Ringofen aus Glas unter Verwendung zweier Glasplatten mit 12 und 32 mm Bohrung bei einer Ringofentemperatur von 110° bzw. 70° C ausgeführt. Als Heizbadflüssigkeit diente für die Temperatur von 110° C Tetrachloräthylen mit einem Siedepunkt von 120,8° C und für die Temperatur von 70° C Benzol. Das zur Analyse verwendete Papier wurde durch fünfmaliges Waschen mit Methylalkohol-Salzsäure bis in den dritten Ring (nach Auflage einer kreisrunden, matt geschliffenen Glasplatte von 55 mm Durchmesser mit einer säuberlich ausgeschliffenen Kreisbohrung von 32 mm Durchmesser) bei einer Ofentemperatur von 70° C von den störenden Verunreinigungen befreit.

Reagenzien

1. 0,001-n Salzsäure, hergestellt durch Verdünnen von 10 ml 0,1-n Salzsäure mit redestilliertem Wasser auf 1 l.

2. 0,2%ige wäßrige Lösung von Natriumrhodizonat; da nicht haltbar, löst man nur ganz wenig Natriumrhodizonat p. a. (E. Merck) und bereitet die Lösung durch Farbvergleich mit einer ein für allemal hergestellten, haltbaren Kaliumbichromat-Standardlösung. Die Lösung ist annähernd 0,01-m (genau: 0,00935-m).

3. 0,2%ige wäßrige Bariumnitratlösung, bereitet durch Lösen von 2 g Bariumnitrat p. a. (E. Merck) in 1 l redestilliertem Wasser. Diese Lösung ist etwas schwächer als obige Natriumrhodizonatlösung (0,00765 m).

4. 3%ige wäßrige Natriumchloridlösung, hergestellt durch Lösen von 30 g NaCl p. a. (E. Merck) in 1 l redestilliertem Wasser.

5. Methylalkoholische Salzsäure: 100 ml analysenreiner Methylalkohol (E. Merck) werden mit 0,01 ml konz. HCl p. a. (E. Merck) versetzt.

6. 0,2%ige Kaliumsulfatlösung, bereitet durch Lösen von 2 g analysenreinem Kaliumsulfat (E. Merck) in 1 l redestilliertem Wasser.

Für den Fall des Submikronachweises von Sulfationen genügt es, 0,01 ml der 0,2%igen Natriumrhodizonatlösung portionsweise aus einer kalibrierten Mikropipette auf den Mittelpunkt des Filters aufzutragen.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, bis zu maximal 9 μg Sulfation nachzuweisen. Demzufolge muß mindestens die doppelte Menge an Bariumionen, das sind rund 0,025 ml 0,2%iger Bariumnitratlösung oder 26 μg Ba^{2+}, zugefügt werden.

Durch Anfertigung einer Testreihe mit obiger Sulfatlösung kann man nach dem Verfahren der Tüpfelkolorimetrie am Ringofen nach *Weisz*[4] die Sulfatbestimmung auch quantitativ auswerten.

Arbeitsvorschrift

Das vorbehandelte Papier wird auf den mit der ersten Glasplatte bedeckten heißen Ofen (110° C) gelegt und mit der Meßpipette in kleinen Anteilen 0,01 ml der Natriumrhodizonatlösung aufgebracht. Man wartet zweckmäßig nach jedem Aufbringen, bis der Tropfen am Papier einen dunkelbraunen Rand gebildet hat. Dies soll so vorsichtig geschehen, daß dabei die Rhodizonatlösung den ersten Ring noch nicht erreicht. Zur Ermöglichung der späteren Bildung der Natriumchlorid-Bariumrhodizonat-Additionsverbindung muß man schon jetzt etwa das gleiche Volumen (0,01 ml) 3%iger Kochsalzlösung ebenso vorsichtig auftragen und nach dem Eintrocknen beider Salze mit 0,001-n HCl in die erste Ringzone waschen. Dort werden sie solange belassen, bis die Farbe dunkelbraun geworden ist (1 bis 2 Minuten). In gleicher Weise werden nun 0,015 bis 0,025 ml 0,2%ige Bariumnitratlösung hinzugefügt. Das Bariumion darf nur mit dem völlig trockenen Natriumrhodizonat zur Reaktion gebracht werden. Es ist notwendig, mit der 0,001-n HCl langsam drei- bis viermal nachzuwaschen, wobei die Flüssigkeitsfront der Salzsäure ebenso oft das trockene, schön rot gefärbte Bariumrhodizonat erreichen soll ohne (!) es zu überschreiten. Damit befindet sich aber auch ein Überschuß an Bariumionen noch im ersten Ring. Dieser muß nun nach der Abnahme der Glasplatte mit der 12-mm-Bohrung und dem Wechsel der Heizbadflüssigkeit in die normale Ringzone (Durchmesser 22 mm) mit methylalkoholischer Salzsäure drei- bis viermal gewaschen werden. Bei richtiger Arbeitsweise bleibt diese große Ringzone unsichtbar (Leerwert). Nun ist das Filterpapier für den Nachweis kleinster Sulfatmengen vorbereitet; es kann vom Ofen genommen und auf Vorrat gelegt werden. Zum eigentlichen Nachweis der Sulfationen wird die erste Glasplatte wieder aufgelegt und mit 0,001-n HCl der in die Mitte aufgebrachte Probetropfen in die erste Ringzone gewaschen. Die Heizbadflüssigkeit wurde vorher gewechselt, um die nötige Temperatur von 110° bis 120° C zu erhalten. Etwaige Störelemente können vor Beginn der Waschoperation im Probetropfen selbst beseitigt werden. Das Zusammenbringen des nachzuweisenden Sulfations mit dem Bariumrhodizonat muß natürlich wieder mit der nötigen Vorsicht erfolgen. Nach drei- bis viermaligem Nachwaschen muß unbedingt eine Trocken- und Reaktionszeit von 2 bis

3 Minuten eingehalten werden. Hernach wird das Filter abgenommen, die durchbohrte Glasplatte und das Kölbchen mit der Heizbadflüssigkeit entfernt, der Ofen etwas auskühlen gelassen und kurz mit Alkohol und Äther gewaschen (bei gelöschter Flamme!). Nun wird der Ofen mit siedendem Benzol auf die notwendige Temperatur gebracht und das in Freiheit gesetzte Rhodizonat mit methylalkoholischer Salzsäure in die zweite Ringzone gewaschen, wo es mit den schon vorhandenen Bariumionen entsprechend der Sulfatmenge eine mehr oder minder gefärbte rotbraune Bariumrhodizonatbildung verursacht.

Die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie hat dem einen von uns *(M. H.)* zur Durchführung dieser Arbeit finanzielle Unterstützung gewährt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zusammenfassung

Mit Hilfe des Ringofens aus Glas wurde die Empfindlichkeit des Sulfatnachweises mit Bariumrhodizonat soweit gesteigert, daß noch 5 ng Sulfation eindeutig nachgewiesen werden können. Die sonst als Ausbleichreaktion gebrauchte Umsetzung wurde durch eine Erweiterung der Ringofenmethode in eine direkte Reaktion verwandelt und somit nicht nur empfindlicher, sondern auch quantitativ auswertbar.

Summary

The sensitivity of the sulfate detection with barium rhodizonate was raised, with the aid of the ring oven made of glass, to such an extent that as little as 5 ng sulfate ion can be reliably detected. The reaction, which hitherto has been used as a bleaching-out reaction, was converted by an extension of the ring oven method into a direct reaction, and thus made not only more sensitive but also quantitatively usable.

Résumé

L'emploi d'un four annulaire en verre a permis d'élever la sensibilité d'identification des sulfates par le rhodizonate de baryum de telle façon qu'il est encore possible d'identifier sans ambiguité 5 ng d'ions sulfate. La décomposition employée habituellement comme réaction de décoloration a été transformée en réaction directe par extension de la méthode du four annulaire et a pu devenir ainsi non seulement plus sensible mais être en outre utilisée quantitativement.

Literatur

[1] *F. Feigl*, Spot Tests, 5. Aufl., I. Band. Amsterdam: 1958. S. 313; *G. Gutzeit*, Helv. Chim. Acta **12**, 736 (1929).
[2] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 26.
[3] *H. Ballczo*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 314.
[4] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 785; **1957**, 417.

From the Research Laboratories of Pharmacia Ltd., Uppsala, and the Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Sweden

On the Use of Nitrite in the Determination of Halogen in Organic Compounds

By

W. Kirsten

(Received November 2, 1959)

Two reagents are most commonly used for the conversion of halogens and halogen oxides to halides in organic elementary analysis: sulfite and hydrogen peroxide. The latter is also used to oxidize sulfur compounds of lower oxidation states to sulfate. Both of them have several advantages and disadvantages, which were very well elucidated at a discussion of the Microchemical Congress in Birmingham 1958[1].

After this Congress the author investigated a few other compounds, and the purpose of this Note is to draw the attention of analysts to the possibilities lying in the use of nitrite.

Nitrite, even in weakly acid solution, reduces free bromine and chlorine instantaneously to the halides. It also reduces bromate and chlorate to the halides. The reaction is very fast in strongly acid solution, slower in weakly acid solution, but even then considerably faster than the reduction with hot hydrogen peroxide in alkaline solution.

Nitrite in strongly acid solution oxidizes iodide quantitatively to iodine, and this reaction has frequently been recommended for both titrimetric and spectrophotometric determination of iodine. In acid solution it oxidizes sulfite instantaneously to sulfate.

Nitrite in acid solution reduces hydrogen peroxide instantaneously to water. In acid solution it is instantaneously reduced by hydrazine sulfate, slowly by urea.

Nitrite, even in weakly acid solution, dissolves metallic silver and must therefore be destroyed before a potentiometric titration with a silver electrode.

A few examples of the use of nitrite are given below.

1. Determination of Chlorine and Bromine by Flask Combustion

Apparatus:

Schöniger flasks[2], potentiometric titration equipment.

Reagents:

Acetic acid, 5 *N*.

Sodium nitrite, 2.5% in water.

Hydrazine sulfate, 2.5% solution of $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ in water.

Silver nitrate, 0.02 *N*.

Procedure: The 300-ml flask is charged with 1 ml of acetic acid, 4 ml of water and 1 ml of sodium nitrite. After rapid flushing of the flask with oxygen, the 30-mg sample is burned according to *Schöniger*[2] and the flask is agitated in a shaking machine for 30 minutes. The contents of the flask are then transferred to a brown beaker with 2 ml hydrazine sulfate and three 3-ml portions of water, and titrated potentiometrically with silver nitrate.

If the sample contains mercury the combustion flask is charged with 5 ml of acetic acid and 1 g of granulated zinc, 20–30 mesh. The combustion and the shaking are carried out as described above. The contents of the flask are then filtered through a G 3 glass sintered funnel into a brown beaker. The flask and the filter are washed with three 3-ml portions of water. One ml of sodium nitrite is added and all is mixed well. After two minutes, 2 ml of hydrazine sulfate are added and the solution is titrated potentiometrically with silver nitrate.

The zinc amalgam in the funnel can be dissolved in nitric acid, and the mercury determined.

2. Determination of Chlorine and Bromine by Combustion and Subsequent Hydrogenation[3]

In this method small amounts of sulfide are formed from sulfur-containing compounds, and sulfide or sulfur are not oxidized to sulfate by nitrite. The use of hydrogen peroxide is therefore necessary.

Apparatus: As shown in reference[3].

Reagents:

Sodium nitrite, 0.7% solution.

Hydrazine sulfate, 2.5% solution as described above.

Glacial acetic acid.

30% hydrogen peroxide.

Silver nitrate.

The sample of up to 5 mg of organic compound is burned and hydrogenated[3]. The hydrogenated halides are absorbed in 5 ml of 0.1 *N* sodium hydroxide. The inlet tube is washed with 2 ml of water, and 0.2 ml of hydrogen peroxide is added to the absorption tube, which is then placed in a boiling water bath for 10 minutes. The hot solution is poured into

a brown beaker and the absorption tube is washed with 1 ml of sodium nitrite and two 2-ml portions of glacial acetic acid. All is immediately mixed well and after 1–2 minutes the solution is cooled, 1 ml of hydrazine sulfate is added and the solution is titrated potentiometrically with silver nitrate using micro electrodes and an Agla burette.

The presence of hydrazine sulfate in the titration solutions does not interfere unless the solutions are exposed to strong daylight during the titration.

These procedures have been in use in the authors laboratories for about 6 months and they have always given excellent results. Nitrogen, sulfur and phosphorus do not interfere, and no blank was obtained in several combustions of 30 resp. 3 mg of ammonium thiocyanate. Other variations are also possible, and the reaction between nitrite and sulfite should also be useful in the determination of sulfur.

A part of this work was made possible by a grant from the Swedish Medical Research Council.

Summary

A few properties of nitrite are cited which are useful for the determination of halogens and perhaps also of sulfur in organic compounds. Procedures using this reagent for the determination of chlorine and bromine in ordinary organic compounds and compounds containing mercury, using flask combustion, and a procedure for microdetermination of chlorine and bromine using combustion and subsequent hydrogenation are described.

Zusammenfassung

Einige Eigenschaften des Nitrits werden erwähnt, die es für die Bestimmung der Halogene und möglicherweise auch des Schwefels in organischen Verbindungen geeignet erscheinen lassen. Arbeitsvorschriften für die Verwendung dieses Reagens bei der Bestimmung von Chlor und Brom in gewöhnlichen organischen Verbindungen und Organo-Quecksilberverbindungen mit Hilfe der Kolbenverbrennung werden beschrieben. Ebenso wird auch ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Chlor und Brom durch Verbrennung und nachfolgende Hydrierung angegeben.

Résumé

L'auteur cite quelques propriétés des nitrites qui sont utiles pour la détermination des halogènes et peut être également du soufre dans les composés organiques. Il décrit des techniques de détermination du chlore et du brome dans les composés organiques courants et dans les composés contenant du mercure par combustion en fiole, et une technique de microdosage du chlore et du brome par combustion suivie d'hydrogénation, dans lesquelles ce réactif est utilisé.

Literature

[1] Discussion at Microchemical Congress. Birmingham: Pergamon Press Ltd. 1958. In press.

[2] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.

[3] *W. J. Kirsten*, Mikrochem. **40**, 170 (1952).

Biochemistry Department, Faculty of Medicine, and Chemistry Dept.,
Faculty of Science, Alexandria University, U. A. R.

An Improved Method for the Isolation and Estimation of Furan-2,5-dicarboxylic Acid in Human Urine

By

B. Flaschenträger † and Mrs. **Samiha M. Abdel Wahhab**

With 1 Figure

(Received September 4, 1959)

The biochemical importance of furan-2,5-dicarboxylic acid (F. D. A.) stems from its discovery in human urine. *Flaschenträger* and *Bernhard*[1] isolated the acid from normal male and female human urine in average amounts of 5 mg/day. The acid was not detected in the urine of cows, dogs, and horses.

Cagianut[2] (1946) found no F. D. A. in the urine of a child with diabetes mellitus, although a child with renal diabetes excreted F. D. A. in average amounts of 5.5 mg/day.

The origin of F. D. A. in the body is not yet known; metabolic experiments have to be done to throw light on this problems.

The method established by *Flaschenträger* and his coworkers[1,3] for the isolation and estimation of F. D. A. in human urine was rather tedious and time consuming. This paper deals with an improved method for F. D. A. isolation and estimation. The average daily excretion of this acid is determined in Egyptian adults, males and females, and in normal children.

Experiments and Results

1. The Micro Liquid Extraction Apparatus

In the method of isolation of F. D. A. from urine it was subjected to several extraction processes on a liquid extraction apparatus, locally constructed. This apparatus is a modification of that constructed by *Flaschenträger* and *Müller*[4] (1938). The urine concentrate was extracted in a large extraction apparatus, while all other extraction processes

were done in the small apparatus. Both have the same construction, and only differ in size of the flask containing the solution to be extracted and in the length of the stirrer.

The apparatus, as seen in the figure, has the stillhead B separable from the flask G; this is much more convenient in use. Moreover the 2 flasks H and G have the same joint B 29, so that they are interchangeable. The contents of H can be extracted by attaching it directly in place of G. Any loss of the contents of H as the result of transferring it into G is thus avoided, so that the work is more accurate and more convenient.

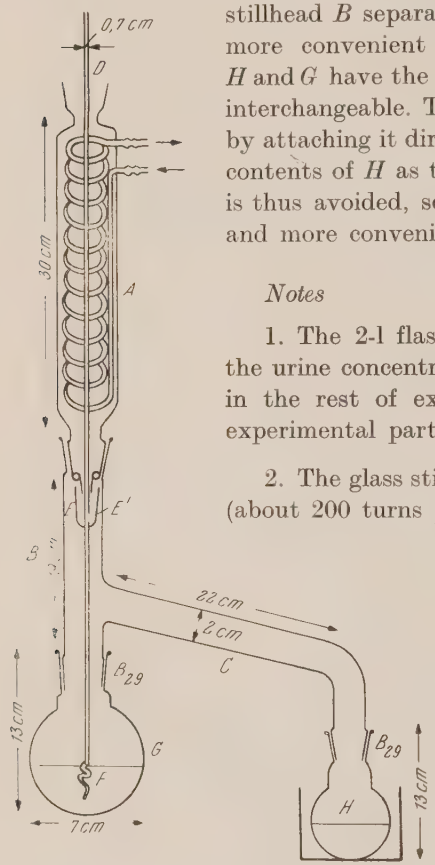


Fig. 1. A Water condenser (length 30 cm, diameter 5 cm with 2 pores in the lower cone); B Still head (length 30 cm; diameter 2 cm); C Side-arm (length 22 cm; diameter 2 cm); D Glass stirrer tube (length according to size of flask G, diameter 0,7 cm); E Glass cup (placed directly below the condenser cone); E' Pore in the stirrer tube; F Spiral end of the stirrer tube; G R. B. Flask (2000 ml with joint B 34 in large apparatus 100-200 ml with joint B 29 in small apparatus); H R. B. Flask (100-200 ml with joint B 29)

Notes

1. The 2-l flask G is used in the extraction of the urine concentrate, while the smaller one is used in the rest of extraction processes (compare the experimental part).

2. The glass stirrer is driven by an electric motor (about 200 turns per minute).

3. Flask G is charged with the solution to be extracted, then nearly filled with ether while flask H is charged with about 100 ml of ether and placed on an electric water-bath (temp. 80–85° C). It may be charged again with ether if necessary.

4. The apparatus works in the following way: Ether vapour from H passes through C to the condenser. The condensed ether drops into E, passes through E' to D, then emerges at the bottom of G, being stirred through the solution. The volume of ethereal layer in G continually increases and a flow of ether passes through C back to H in which the extract is collected.

5. For an efficient extraction, the apparatus is adjusted (by regulating the bath temperature) so that the ether condensed in *G* is about 20–25 ml per minute.

2. Efficiency of the Micro-Extraction Apparatus

The locally constructed extraction apparatus was first investigated to test its efficiency for extraction. For this purpose accurately weighed amounts of authentic F. D. A. (prepared according to *Yoder* and *Tollens*[5]) were dissolved in a known volume of distilled water and subjected to extraction under specified conditions and the percentage recovery was calculated as shown in Table I.

Table I. Percentage Recovery of F. D. A. in the Liquid Extraction Apparatus

F. D. A. (mg)	ml of distilled water	Ratio acid/water	Temp. of water bath °C	Turns of stirrer per minute	Amount of ether passing per minute (ml.)	Time of extraction (hours)	Recovered F. D. A. (mg)	Percentage recovery
22.3	20	1 : 897	60–70	200	20	3	21.2	95
22.7	25	1 : 1100	70–80	260	24	2	19.9	87.8
				200	24	3	21.9	96.5
23.7	25	1 : 1055	70–80	252	24	4	22.6	95.5

3. Procedure of Isolation and Estimation of F. D. A. from Human Urine

A 4-days specimen of urine was collected, made Congo-acid by using 20% hydrochloric acid and filtered through a double filter paper (Whatman No. 1). It was then concentrated to one tenth of its original volume under reduced pressure at 70–80° C. The urine concentrate was completely transferred into the flask *G* (2-l) and extracted with ether for 40–45 hours. The ethereal extract (in flask *H*) after driving off the ether, was treated with 25–30 ml of 50% sulphuric acid, refluxed for $1^1/_2$–2 hours at 130 to 135° C (to hydrolyse hippuric acid) then steam-distilled with superheated steam at 140–160° C (to remove the resulting benzoic acid) till the distillate was no longer acidic to litmus paper. The residue was extracted with ether in the same flask for 3 hours. The ethereal extract, after distilling off the ether, was treated with a little water (5–10 ml), and a few drops of 2 *N* hydrochloric acid and 0.5 *M* barium chloride solution till no more precipitation of barium sulphate occurred. The mixture was again extracted with ether for 3 hours. The ethereal extract, after removing the ether, was treated with 15–25 ml of a cold saturated solution of sodium bicarbonate whereby a brownish semi-solid material remained undissolved, and solidified on cooling. It was removed by filtration on

the nail-filter of *Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[6], and was washed 3 times with 3 ml of cold sodium bicarbonate solution. The filtrate was acidified with 2 *N* hydrochloric acid, boiled with a little charcoal and filtered while hot on the nail-filter. The pale-yellow filtrate was extracted with ether for 3 hours. The ethereal extract after distilling off the ether was a yellowish solid together with a brown oil. This residue was dissolved in 2 ml of 50% acetic acid, boiled, filtered hot and washed twice with 1 ml of 50% acetic acid. The filtrate was evaporated on the waterbath under reduced pressure to about 2 ml and kept in the refrigerator for two days. The yellowish crystals were filtered off, washed with a little ice-cold water and dried at 100° C under vacuum (0.01 mm) to constant weight. The crystals were fractionally sublimed in the sublimation apparatus of *Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[7]. In this way pure F. D. A. was obtained. The acid was identified by determining its equivalent weight and by the microscopic examination of the crystal structure in comparison with an authentic sample of F. D. A.[5]

4. Recovery Experiments from the Urine

A measured volume of urine was collected and divided into two halves.

1. The first half was treated according to the previous procedure and the amount of F. D. A. was estimated.

2. To the other half an accurately weighed amount of authentic F. D. A. was added and urine was treated in the same way and the amount of F. D. A. was estimated. The percentage recovery of F. D. A. was then calculated. The results obtained are shown in the following table.

Table II. Percentage Recovery of F. D. A. from Urine

Amount of F. D. A. (mg)	Amount of recovered F. D. A. (mg)	Equivalent weight of recovered F. D. A.	Equivalent weight calculated for F. D. A.	Percentage recovery
30.2	26.7	77.9	78.04	88.4
23.8	21.4	78.47	78.04	90.0
28.6	25.2	78.38	78.04	88.1

5. Estimation of F. D. A. in Human Urine

This established method of estimation was applied to the urine of adults of different ages and sexes. The results are shown in Table III.

6. Investigation of F. D. A. in the Urine of a Normal Child

3 days' urine (3.510 litres) of a 6 years old boy and 4 days' urine (4.460 litres) of a 7 years old girl were separately subjected to the previous

procedure of isolation and estimation of F. D. A. from urine. No crystals of F. D. A. were obtained in either cases, but about 120 mg and 125 mg respectively of a yellow oil were obtained at 120–130° C and 0.001 mm Hg. This oil was miscible with water; gave no colour with Schiff's reagent or ferric chloride solution; reduced ammoniacal silver nitrate; gave the iodoform test and a red coloration with alkaline sodium nitroprusside solution which was not discharged on addition of acetic acid.

Table III. Daily Excretion of F. D. A. in Adults' Urine

Case	Sex	Age in years	Time in days	Amount of urine (litres)	Weight of raw crystals (mg)	Weight of pure F. D. A. (mg)	Amount of F. D. A. mg/day
1	♀	30	4	5.120	18.9	17.5	4.4
2	♂	45	4	4.420	15.3	13.2	3.3
3	♀	20	4	5.100	13.4	10.0	2.5
4	♀	20	3	3.920	19.2	12.1	4.0
5	♀	20	3	3.368	21.8	16.4	5.5
6	♂	55	5	5.526	55.0	14.4	2.9
7	♂	55	5	4.885	78.09	42.8	8.5
8	♂	55	5	4.655	15.5	13.4	2.7
9	♂	26	5	7.584	22.8	19.0	3.8
10	♀	30	3	3.420	27.4	32.9	7.6
11	♂	45	3	3.129	18.6	13.2	4.4
						Mean value...	4.5

Discussion

The large extraction apparatus used in the extraction of the urine concentrate proved to be more efficient than the shaking apparatus used before by *Flaschenträger* and *Bernhard*[1]. Moreover, it saved time and avoided the use of large quantities of ether and the difficulty of separation of the ethereal layer which sometimes formed emulsions; it is much more convenient. Complete extraction needed 40–45 hours and not 30 hours as stated by *Flaschenträger*, *Cagianut* and *Meier*[3].

The small extraction apparatus used in the successive extraction processes is far more easy to handle and to work with than that constructed by *Müller*[4] as the stillhead *B* is separable from the flask *G*. The 2 flasks *G* and *H* having the same joint B 29 are interchangeable and so avoided the transference of the extract from *C* to *A* in Müller's apparatus[4]. This caused a great loss of materials specially if it is taken into consideration that the process of extraction is done so many times.

The modified method used here in the isolation and estimation of F. D. A. from human urine has fewer steps than that used by *Flaschenträger*, *Cagianut* and *Meier*[3]. It is not time consuming and proved to be

satisfactory. The recovery experiments were also within the range of experimental error and quite satisfactory for our purpose.

The mean excretion value of F. D. A. in Egyptian adults was 4.5 mg per day, somewhat higher than the value obtained by *Flaschenträger, Cagianut* and *Meier*[3] 2.5 mg/day.

The higher results found here may be attributed to the higher efficiency of extraction, since the urine concentrate was extracted for 40–45 hours instead of 30 hours[3]. The later steps in the extraction, using the small extraction apparatus proved to need 3 hours for complete extraction and not $1^1/_2$ hour[3]. The higher results may also be due to the improvements introduced in the present method which result from the fact that the extract of the urine concentrate was directly refluxed in the same flask *H* with 50% sulphuric acid at 130–135° C for $1^1/_2$–2 hours, then steam-distilled from the same flask. This process proved to be sufficient for the complete hydrolysis of hippuric acid and avoided many steps used previously[3], e. g., the dissolution of the first extract of urine in absolute alcohol and its division into parts, followed by treatment of each part with sulphuric acid, extraction, further treatment with sulphuric acid and re-extraction, with transference in each step from one flask to another[3] which may result in loss of the material.

The variation in the excreted values may also be due to racial differences.

Investigations of the urine of a normal child showed no excretion of F. D. A. The same applies to a child with diabetes mellitus *(Cagianut*[2]*)*. The disappearance of F. D. A. from the urine of such children and the appearance of this acid in the urine of a renal diabetic child *(Cagianut*[2]*)* cannot at present be explained. More work will be needed to clarify this point.

Summary

A new modification of *Müller*'s[4] micro-liquid extraction apparatus is reported. It proved to be more efficient and elaborate.

Improvements in the method of isolation of furan-2,5-dicarboxylic acid render it more compact and more accurate. The mean average value of furan-2,5-dicarboxylic acid excreted in urine of adults was found to be 4–5 mg/day. Normal children were not found to excrete this acid.

Zusammenfassung

Eine neue Modifikation des von *Müller*[4] angegebenen Apparates zur Mikroextraktion von Flüssigkeiten wird beschrieben. Sie ist besser durchgearbeitet und wirksamer.

Verbesserungen der Methode zur Isolierung von Furan-2,5-dicarbonsäure führten zu deren Vereinfachung und größeren Genauigkeit. Die durchschnittliche Ausscheidung von Furan-2,5-dicarbonsäure im Harn von Erwachsenen beträgt 4 bis 5 mg/Tag. Normale Kinder scheiden diese Säure nicht aus.

Résumé

Description d'une nouvelle modification de l'appareil de micro extraction liquide de *Müller*[4]. Elle est plus efficace. Les améliorations apportées à la méthode d'isolement de l'acide furane-2,5 dicarboxylique permettent de rendre cet appareil plus compact et plus précis. On a trouvé que la valeur moyenne de la quantité d'acide furane-2,5-dicarboxylique excrété dans l'urine des adultes est 4–5 mg par jour. Les enfants normaux n'excrètent pas cet acide.

Literature

[1] *B. Flaschenträger* and *K. Bernhard*, Z. physiol. Chem. **246**, 124 (1945).

[2] *B. Cagianut*, Schweiz. med. Wschr. **76**, 559 (1946).

[3] *B. Flaschenträger*, *B. Cagianut*, and *F. Meier*, Helv. Chim. Acta **28**, 1489 (1945).

[4] *B. Flaschenträger* and *P. B. Müller*, Z. physiol. Chem. **251**, 52 (1938).

[5] *P. A. Yoder* and *B. Tollens*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3446 (1901).

[6] *B. Flaschenträger* and Mrs. *Samiha M. Abdel Wahhab*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 72.

[7] *B. Flaschenträger*, Mrs. *Samiha M. Abdel Wahhab*, and *G. Habib Labib*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 390.

Research and Development Department, The Distillers Company, Ltd., Epsom, Surrey, England

A Note on the Micro Determination of Sulphate Using Lead Nitrate as Titrant and Dithizone as Indicator

By

D. C. White

(Received September 30, 1959)

The method previously described[1] for the titrimetric micro determination of sulphate has been investigated further in a few directions and the results are herewith reported.

Effect of Potassium Ions

Our attention was drawn some time ago to the fact that a solution of potassium sulphate is very difficult to titrate satisfactorily by this method. We have investigated this further and found that potassium does interfere

Table I. Effect of Potassium Ions

0.01 *N* Potassium hydroxide ml	Potassium ion mg	Net titre ml	Titre error ml	Relative error in titre (mean) %
0.5	0.2	5.023	— 0.013	— 0.4
		5.005	— 0.031	
1	0.4	5.000	— 0.036	— 0.7
		5.000	— 0.036	
2	0.8	4.985	— 0.051	— 1.1
		4.980	— 0.056	
3	1.2	4.965	— 0.071	— 1.4
		4.965	— 0.071	
4	1.6	4.910	— 0.126	— 2.5
		4.915	— 0.121	
5	2.0	4.915	— 0.121	— 2.6
		4.895*	— 0.141	

* On continued stirring over a period of 25 minutes the net titre very slowly increased to 4.995 ml.

when present in amounts approaching equivalence to the sulphate ion by making the titration very sluggish. This is presumably due to the very low solubility of potassium sulphate in acetone/water mixture.

The effect of potassium was investigated by taking 5 ml 0.01 N sulphuric acid + x ml 0.01 N potassium hydroxide + excess ammonium hydroxide and evaporating to dryness. The effect of increasing amounts of potassium ion is indicated in Table I. The true titre for 5 ml of 0.01 N sulphuric acid was 5.036 ml $\pm$ 0.015 ml (5 determinations). The titration was carried out as previously described[1], in 20 ml acetone/acetic acid.

The titration near the end-point tends to be slower with increasing amounts of potassium, but is satisfactory for amounts of potassium up to one half of the equivalent amount of sulphate. For the highest accuracy, potassium should be removed unless only a very small amount is present.

Effect of Chloride Ions

Chloride interferes less than was previously thought. Its effect was investigated as for potassium, but adding increasing amounts of 0.01 N hydrochloric acid. The results are shown in Table II.

Table II. Effect of Chloride Ions

0.01N Hydrochloric acid ml	Chloride ion mg	Net titre ml	Titre error ml	Relative error in titre (mean) %
0.2	0.07	5.047	+ 0.011	+ 0.3
		5.050	+ 0.014	
0.5	0.18	5.055	+ 0.019	+ 0.4
		5.055	+ 0.019	
1	0.35	5.065	+ 0.029	+ 0.6
		5.070	+ 0.034	
3	1.05	5.085	+ 0.049	+ 0.7
		5.055	+ 0.019	
5	1.75	5.075	+ 0.039	+ 1.0
		5.095	+ 0.059	

For the amounts of chloride shown in Table II the precision is not unduly affected although the equivalence is slightly slower. Amounts of chloride in excess of 2 mg per 25 ml of titrating solution make the titration and end-point unsatisfactory and should be removed.

Application to Water Analysis

The possibility of applying the titration procedure to the direct determination of sulphate in water samples suggested itself. Since calcium,

potassium and heavy metals would interfere, the cations are removed by passage through a small ion-exchange column, using a continuous flow technique.

A small column of Amberlite 1 R-120 in the acid form is set up. The water sample is passed down the column and the first 30 ml or so discarded. A 5-ml portion of the eluate (which has the same sulphate concentration as the original sample) is then taken in a 30- or 50-ml beaker. One drop of 0.1% bromophenol blue is added and the acidity is adjusted with dilute ammonium hydroxide or nitric acid to the yellow-green colour of the indicator. Twenty millilitres of acetone containing 0.5% acetic acid and 0.6 ml of 0.02% dithizone in acetone are then added. The emerald-green solution is titrated with 0.01 *N* lead nitrate to the first red-purple.

Table III. Effect of Chloride Ion on Sulphate in Water Samples

Chloride in water sample p. p. m.	Error in sulphate content p. p. m.
15	+ 0.5
	+ 1.0
35	+ 1.0
	+ 2.0
70	+ 2.0
	+ 2.0
140	+ 3.0
	+ 4.0
210	+ 3.0
	+ 4.0
350	+ 6.0
	+ 7.5

As previously mentioned[1] it is necessary to pre-treat fresh resin before use, and also necessary to carry out a blank experiment on the resin column by running distilled water down the column and titrating a 5-ml portion of the eluate.

The precision of this procedure was examined by making up a potassium sulphate solution containing 50.0 p. p. m. sulphate. This was passed down a resin column and 5-ml portions treated as described. The sulphate found was 50.0, 50.0, 49.0, 51.0, 50.8, 50.5 p. p. m. The blank on distilled water passed down the column was 0.030 ml 0.01 *N* lead nitrate.

There are two possible interferences, from phosphate and chloride. The former must be removed, as described[1]. Chloride can be tolerated to a certain extent. The effect of chloride was examined by taking 5-ml portions of the sulphate solution, and adding increasing quantities of dilute hydrochloric acid. The effect on the precision is shown in Table III.

The end-point becomes somewhat drawn out with increasing amounts of chloride.

If more chloride is present than can be tolerated it may be removed by taking the 5-ml portion of the column eluate (or more if the sulphate content is very low) in a 50-ml beaker (preferably first washed with conc. nitric acid), adding 1 ml of 1 : 1 nitric acid and evaporating to complete dryness. One millilitre of 1% urea is added, the mixture evaporated to dryness, then dissolved in 2 ml water and titrated as before.

For very small sulphate concentrations it is possible to take a larger volume of the column eluate and to evaporate down to 5 ml before neutralising and titrating.

Acknowledgement

The author wishes to thank the Directors of the Distillers Company Limited for permission to publish this article.

Summary

A method previously described for the micro titration of sulphate has been further investigated with regard to the magnitude of the interference of potassium and chloride ions. The application of the method to water analysis is briefly described.

Zusammenfassung

Die störende Wirkung von Kalium- und Chloridionen bei einer früher beschriebenen Methode zur Mikrotitration von Sulfat wurde untersucht. Die Anwendung dieser Methode für die Wasseranalyse wird beschrieben.

Résumé

Une méthode antérieurement décrite pour le microtitrage des sulfates a été soumise à de nouvelles recherches relatives à l'amplitude des perturbations apportées par les ions potassium et chlorure. L'application de la méthode à l'analyse de l'eau est brièvement décrite.

Reference

[1] *D. C. White*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 254.

Air Pollution Engineering Research, Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, U. S. Department of Health, Education, and Welfare Public Health Service, Cincinnati 26, Ohio

A New Test for the Detection of Aralkyl and Dialkyl Ketones Containing the $-CO-CH_2-$ Group

By

Eugene Sawicki, James Noe, and **Thomas W. Stanley**

With 1 Figure

(Received November 20, 1959)

Infrared spectral examination of airborne particles, automotive exhaust gases, and urban atmosphere has shown the presence of strong carbonyl bands. To some extent this is due to the presence of carboxylic acids. However, other types of carbonyl compounds are definitely present[1]. In an attempt to find out what types are present in the air, tests for specific classes of carbonyl compounds are being devised. Some of the new methods can detect ketones containing the $—CH_2—CO—CH_2—$ group[2], acetonyl derivatives[3], carboxylic acids[1], 2-carboxydiarylketone derivatives[1], inner-ring *p*-quinones[4], terminal ring quinones[5], and inner-ring *o*-quinones[6].

In this paper a new simple sensitive test is introduced for ketones containing the group $RCOCH_2—$, where R is an aliphatic or aromatic substituent. The mechanism of the color reaction has not yet been found.

Experimental Part

Reagents. All ketones were obtained from commercial sources except the acetylated polynuclear hydrocarbons which were prepared by standard procedures given in the literature. The sample of 2,2′-dinitrobiphenyl, m. pt. 124°, was prepared by the reaction of *o*-chloronitrobenzene with copper bronze[7]. This compound can also be purchased from the Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee 12, Wisconsin. Aqueous tetraethylammonium hydroxide, 10%, was obtained from Distillation Products Industries, Rochester 3, New York.

Table I. Detection of Dialkyl and Aralkyl Ketones

Ketone	Color*	L. I. μg	Ketone	Color*	L. I. μg
Acetone	RV	2	Laurophenone	B	20
2-Butanone	B	2	*p*-Phenylacetophenone	B	2
2-Pentanone	B	4	2-Aminoacetophenone	B	2
3-Pentanone	B	2	3-Aminoacetophenone	B	2
2-Hexanone	B	2	4-Aminoacetophenone	B	2
3-Hexanone	B	2	2-Acetylthiophene	B	2
2-Heptanone	B	3	1-Indanone	B	4
3-Heptanone	B	4	α-Tetralone	G	4
4-Heptanone	B	4	4-Phenyl-3-butene-2-one	B	2
2-Octanone	B	4	4-(*p*-Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	B	2
2-Nonanone	B	4	4-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-butene-2-one	B	2
5-Nonanone	B	4	1-Acetylnaphthalene	V	1
2-Undecanone	B	4	2-Acetylnaphthalene	B	1
2-Tridecanone	B	4	2-Acetylfluorene	B	1
2-Heptadecanone	B	4	2,7-Diacetylfluorene	B	1
2-Nonadecanone	B	4	2-Acetyldibenzothiophene	B	2
5-Diethylamino-2-pentanone	B	4	2,8-Diacetyldibenzothiophene	B	1
5-hexene-2-one	B	1	2-Acetyldibenzoselenophene	B	2
Cyclobutanone	B	4	4-Acetyldibenzoselenophene	B	4
Cyclopentanone	G	8	3-Acetylphenanthrene	B	2
Cyclohexanone	G	20	9-Acetylphenanthrene	V	2
Cycloheptanone	B	8	9-Acetylanthracene	V	4
Cyclooctanone	B	2	1-Acetylpyrene	B	1
Cyclononanone	B	2	5-Acetylchrysene	B	2
Cyclopentadecanone	B	2	6-Acetylchrysene	B	2
Acetophenone	R	2			
p-Methylacetophenone	R	2			
Hexanophenone	B	20			

* B = blue; R = red; V = violet; G = green.

Performance of Test. To 1 ml of a 1% solution of 2,2′-dinitrobiphenyl in dimethylformamide was added 1 drop (0.02 ml) of the test material dissolved in dimethylformamide. A drop of an unknown liquid or a small crystal of an unknown may be added in place of a solution in formamide. Finally, one drop of a 10% aqueous solution of tetraethylammonium hydroxide solution was added, whereupon a blue color appeared. Usually the development of the color took place within a minute, but ocassionally several minutes were required. A few ketones gave a reddish violet.

For the observation of the absorption spectrum, the colored solution was diluted with an appropriate amount of dimethylformamide. With

the use of a Cary Model 11 Recording Spectrophotometer, the absorption spectrum in the range from 400 to 800 nm (mμ) was measured against suitable blanks. The limits of identification (L. I.) for all ketones giving a positive test are listed in Table I.

Observations

The test has been tried with more than one hundred compounds. With the exception of acetone, all tested dialkyl ketones gave a brilliant

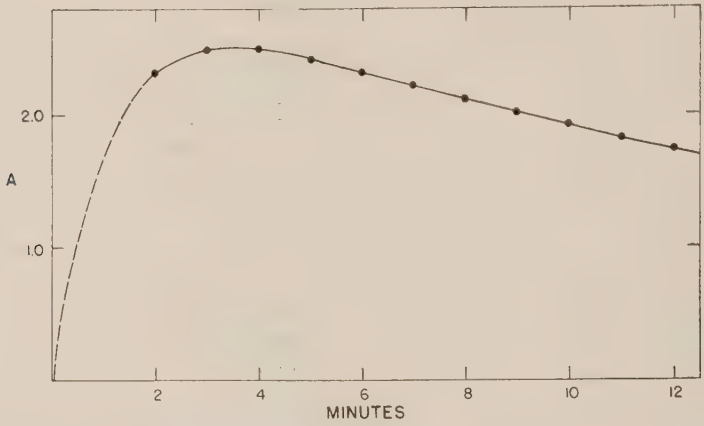


Fig. 1. Absorbance A at 575 nm as a Function of the Time Lapsed after Adding Ammonium Base. One milligram of 1-acethylnaphthalene was treated, and the test drop was diluted to 10 ml with dimethylformamide

blue color. Cyclic ketones gave a blue to green color. Most aralkyl ketones produced a blue color, but acetophenone, 1-acetylnaphthalene, 9-acetylphenanthrene, and 9-acetylanthracene gave red and violet.

In most instances, the limit of identification was found in the range from 1 to 4 μg. The limiting concentrations of these tests varied correspondingly from 1 to 4 p. p. m. (parts per million).

To the eye, the color development usually took less than one minute; the color seemed to remain stable for several minutes and then gradually became dull. More detailed information was obtained with the spectrophotometer. Fig. 1 shows the typical relation between time and absorbance at the wave length which is most strongly absorbed. In the instance of 1-acetylnaphthalene, absorbance attained a maximum 3 to 4 minutes after addition of the ammonium base. During the next 15 minutes, the absorbance gradually decreased. At the start, the strongest absorption occurred at 575 nm, but after 15 minutes, the maximum had shifted to 590 nm and a somewhat less intense absorption band had appeared

at 450 nm. This second band explained the impairment of the purity of the color.

Although blue and violet colors were obtained in the tests, the absorption spectra were very similar for all ketones and showed absorptivity maxima between 560 and 590 nm. Thus the maxima of absorptivity of the developed colors were found at 565 nm for the violet obtained with acetone, at 575 nm for the violet with 1-acetylnaphthalene, and at 585 nm for the blues with 2-tridecanone and 2-acetylnaphthalene.

Some compounds which contain the R—CO—CH_2— group did not give the color test. This was observed in the instances of diethylaminoacetone, *o*-, *m*-, and *p*-hydroxyacetophenone, and ethyl acetoacetate. Furthermore, the test was not given by 2,4-dimethyl-3-pentanone $Me_2CH—CO—CHMe_2$, and not by trans-1,4-diphenyl-2-butene-1,4-dione, $C_6H_5—CO—CH=CH—CO—C_6H_5$. Aliphatic aldehydes, such as propionaldehyde and undecylic aldehyde, also gave no coloration.

Compounds containing active hydrogen, such as malononitrile, nitromethane, diethyl malonate, 1-ethyl rhodanine, 1,3-indandione, 2,3-butanedione, and 2,3-octanedione, gave negative results. Other compounds that gave negative results are benzophenone, fluorenone, anthrone, anthraquinone, acenaphthylene, acetic acid, cyclohexanol, dicyclopentadiene, hexene-1, methanol, styrene, caffeine and cyclohexene oxide.

Only one other class of compounds gave a coloration: compounds containing a cyclopentadiene CH_2 group usually gave a green color. However, cyclopentadiene easily polymerizes to dicyclopentadiene which would give a negative test, and the presence of fluorene and benzofluorene derivatives could be detected by the thermochromic test[8].

Other dinitro derivatives have been tried as the reagent in the color test, e. g., 1,2-dinitrobenzene, 1,4-dinitrobenzene, 4,5-dichloro-1,2-dinitrobenzene, 1,4-dinitronaphthalene, 3,3′-dinitrobiphenyl, and 4,4′-dinitrobiphenyl, but 2,2′-dinitrobiphenyl appeared to be best. The potentialities of the test in air pollution analysis, in the search for ketones in body fluids, in testing for ketonic steroids, etc., need to be explored.

Summary

Dialkyl and aralkyl ketones containing the group R—CO—CH_2— give with 2,2′-dinitrobiphenyl a blue or violet coloration with an absorption maximum between 560 and 590 nm. The sensitivity of the test is given for about 50 ketones.

Zusammenfassung

Dialkyl- und Arylalkylketone mit der Gruppe R—CO—CH_2— geben mit 2,2′-Dinitrodiphenyl eine blaue oder violette Färbung mit einem Absorptionsmaximum zwischen 560 und 590 nm. Die Empfindlichkeit der Probe wird für etwa 50 Ketone angegeben.

Résumé

Les dialcoyles et aryl-alcoyles cétones contenant le groupement R—CO—CH_2— donnent avec le dinitro-2,2′ biphényle une coloration bleue ou violette présentant un maximum d'absorption entre 560 et 590 nm. L'auteur donne la sensibilité de l'essai pour une cinquantaine de cétones.

Literature

[1] *E. Sawicki* and *T. R. Hauser*, Analyt. Chemistry **31**, 523 (1959).
[2] *E. Sawicki* and *T. W. Stanley*, Analyt. Chemistry **31**, 122 (1959).
[3] *E. Sawicki*, Chemist-Analyst **48**, 4 (1959).
[4] *E. Sawicki*, *T. W. Stanley*, and *T. R. Hauser*, Analyt. Chemistry **30**, 2005 (1958).
[5] *E. Sawicki*, *T. W. Stanley*, and *T. R. Hauser*, Analyt. Chim. Acta, **21**, 392 (1959).
[6] *E. Sawicki* and *W. Elbert*, Analyt. Chim. Acta, in press (1960).
[7] *R. C. Fuson* and *E. A. Cleveland*, Org. Synth. **20**, 45 (1940).
[8] *E. Sawicki* and *W. Elbert*, Chemist-Analyst **48**, 68 (1959).

Aus dem Anorganischen und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien und dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe der Technischen Hochschule Wien

Über den mikroanalytischen Nachweis mechanochemischer Reaktionen

Von

Herbert Ballczo und Kurt Peters

(Eingegangen am 17. November 1959)

Vor einigen Jahren konnte gezeigt werden, daß bei der *Einwirkung mechanischer Energie* auf Feststoffe *echte chemische Reaktionen* stattfinden[1]. Insbesondere wurde der Nachweis erbracht, daß es möglich ist, *Siderit*, das am österreichischen Erzberg in großen Mengen als Erz vorkommende Eisen(II)-carbonat, bei gewöhnlicher Temperatur durch Zerkleinern in erheblichem Ausmaß in Eisenoxyd und Kohlendioxyd zu spalten. Auch andere Carbonatmineralien, wie Calcit, Magnesit, Dolomit und Aragonit, konnten durch Mahlen im Vakuum mechanochemisch zum Teil dissoziiert werden.

A. G. Smekal hatte gezeigt, daß beim Ritzen einer Calcitoberfläche mit einem Diamant eine Ritzfurche von wenigen Zehntelmikron Breite entsteht, die „die Form eines gleichförmigen seichten Grabens hat, dessen stofflicher Inhalt vom Ritzkörper durch einen bisher unbekannten Plastizitätsvorgang verdrängt und zu seitlichen Wallformen angehäuft ist". Diese Mikroritzversuche verlaufen völlig bruchfrei und *Smekal* kam zu der Auffassung, daß diese Mikroplastizität als eine allgemeine Stoffeigenschaft aufzufassen ist, wobei im Falle des Calcits eine „Amorphisierung" des Calciumcarbonates eintritt[2].

Auf Grund der eingangs erwähnten Beobachtungen über „Mechanochemische Reaktionen"[3] war anzunehmen, daß dieses „amorphe Calciumcarbonat" zum Teil nicht mehr $CaCO_3$, sondern Calciumoxyd oder -hydroxyd ist und es wurde deshalb versucht, hierfür einen mikrochemischen Nachweis zu finden.

Die Anwendung von p_H-Indikatoren, wie Phenolphthalein usw., erwies sich als ungeeignet. Sehr schön gelingt dieser Beweis jedoch

mit dem Feiglschen Reagens für den Nachweis basischer Verbindungen[4]. Dieses Reagens besteht aus einer Lösung von Silbersulfat und Mangan(II)-sulfat, aus dem bei Anwesenheit von Hydroxylionen Braunstein und metallisches Silber ausgeschieden werden. Eine intensive Schwarzfärbung gibt die Anwesenheit von Hydroxylionen zu erkennen:

$$Mn^{2+} + 2\,Ag^{+} + 4\,OH^{-} \rightarrow 2\,Ag + MnO_2 + 2\,H_2O.$$

Ritzt man die Oberfläche eines Calcitkristalls, wie bei den Smekalschen Versuchen, mit einem scharfen Gegenstand und bringt auf die Ritzspur einen Tropfen des Feiglschen Reagens, so tritt eine Schwarzfärbung der Smekalschen Ritzfurche mit den seitlich aufgeworfenen Wällen auf.

Das Experiment kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man irgend ein mineralisches oder durch Fällung hergestelltes feinkristallines Calciumcarbonat (Marmor, isländischen Doppelspat, Calcium carbonicum precipitatum purissimum) in einer Reibschale etwas verreibt und dann auf einer Tüpfelplatte mit dem Feiglschen Reagens in Berührung bringt. Es tritt sofort die anfänglich graue, bald aber tiefschwarz werdende Braunstein-Silber-Ausscheidung ein. Man kann diese Reaktion verstärken, indem man einen Tropfen einer essigsauren Lösung von Benzidin hinzufügt, das durch den Braunstein in das tiefdunkelblaue Benzidinblau umgewandelt wird. Das unzerriebene Produkt gibt im Vergleich dazu diese Reaktion entweder überhaupt nicht oder nur bedeutend schwächer. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß der Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$, ebenfalls mechanochemisch zerlegbar ist. Es gelingt bei diesen Doppelsalzen nicht nur, die beim Reiben erfolgte Kohlendioxydabgabe in gleicher Weise indirekt durch das Auftreten der sehr deutlichen Hydroxylionenreaktion mit dem oben angeführten Mangan-Silberreagens nach *Feigl* (hier wie beim Magnesit auch schon gegen Thymolphthalein alkalisch) festzustellen, sondern darüber hinaus wird es möglich, nur durch das Verreiben sowohl das Calcium mittels einer 0,1%igen Natrium-Alizarinsulfonatlösung in 0,067-n Salzsäure[5] als auch das Magnesium mittels einer alkoholischen Chinalizarinlösung[6] direkt nachzuweisen. Der Dolomit zeigt ungerieben keine dieser obgenannten Reaktionen, so daß man im Handstück sogar Dolomit und Magnesit vom Calcit unterscheiden kann, da der Calcit allein zum Unterschied vom Magnesit und Dolomit den Alizarinnachweis direkt gibt (Rotfärbung).

Ein zweiter, einfacher, mikroanalytischer Nachweis für mechanochemische Reaktionen besteht darin, daß man Cyannatrium oder Cyankalium mit Schwefelpulver verreibt, wobei Rhodanid entsteht. Setzt man auf der Tüpfelplatte einen Tropfen saurer Eisen(III)-chloridlösung zu, so erfolgt intensive Rotfärbung. Die Lösung muß dabei schwach sauer sein, damit keine Eisenhydroxydausscheidung stattfindet.

Man kann einen mechanochemischen Effekt auch sehr einfach beim Verreiben von Eisenpulver mit Schwefelblume erhalten, obwohl es sich hier um einen wärmeabgebenden Prozeß handelt. Das verriebene Produkt entwickelt beim Ansäuern, im Gegensatz zur mechanisch nicht behandelten, nur gemischten Probe, mit Bleiacetatpapier mikroanalytisch leicht nachweisbaren Schwefelwasserstoff.

Die Zahl der mechanochemischen Reaktionen, die auf ähnliche Weise mikroanalytisch nachzuweisen sind, ließe sich beliebig erweitern.

Zusammenfassung

Einige „Mechanochemische Reaktionen" lassen sich auf einfache Weise mikroanalytisch nachweisen. So wurden die beim Verreiben von feinkristallinem Calciumcarbonat, Calcit, Dolomit oder beim Verreiben von Schwefel mit Eisenpulver erfolgenden Reaktionen schon nach wenigen Sekunden der mechanischen Einwirkung festgestellt.

Summary

Several "mechano-chemical" reactions can be detected by simple microanalytical methods. For example, the reactions brought about by grinding finely crystalline calcium carbonate, calcite, dolomite, or by grinding sulfur with powdered iron can be established after a few seconds of mechanical action.

Résumé

Quelques réactions mécaniques-chimiques peuvent être identifiées simplement par microanalyse. C'est ainsi que les réactions qui se produisent en malaxant de fins cristaux de carbonate de calcium, de calcite, de dolomite, ou encore en malaxant du soufre avec de la poudre de fer, peuvent être mises en évidence quelques secondes après l'action mécanique.

Literatur

[1] *K. Peters*, Anz. Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1953**, 191.
[2] *A. G. Smekal*, Festkörper unter extremen Beanspruchungen. Almanach Österr. Akad. Wiss., 104. Jahrg., S. 243 (1954).
[3] *K. Peters*, Vorträge: Chem. Phys. Ges. Wien, Ver. Österr. Chemiker, Graz, VDI Würzburg, Arbeitsgruppe Verfahrenstechnik.
[4] *F. Feigl*, Mikrochem. **13**, 132 (1933).
[5] *F. Schwarz*, Mikrochim. Acta [Wien] **3**, 126 (1938).
[6] *F. L. Hahn*, *H. Wolf* und *G. Jaeger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1394 (1924).

Chemisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha, und Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Praha, Tschechoslowakei

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen

Wirksamkeit von Verbrennungskatalysatoren. II

Von

Jiří Horáček, Jiří Körbl und **Václav Pechanec**

(Eingegangen am 30. November 1959)

In der vorhergehenden Mitteilung[1] prüften wir die Wirksamkeit von 28 Verbrennungskatalysatoren für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen durch Verbrennung der Essigsäure, deren Dämpfe in konstanter Menge durch den Sauerstoffstrom in das Verbrennungsrohr mitgerissen wurden. Auf Grund der minimalen Temperatur, bei der die Verbrennung in den einzelnen Verbrennungsversuchen gerade noch quantitativ war, wurden die untersuchten Katalysatoren nach ihrer Wirksamkeit gereiht. Schon diese Arbeit gestattete wichtige Schlüsse über die Auswahl der Katalysatoren, und zwar insbesondere deshalb, weil gerade eine ganze Reihe bisher benutzter Katalysatoren an das Ende dieser Reihenfolge zu stellen war. Wir waren uns natürlich dessen bewußt, daß der Test mit einer einzigen Substanz — Essigsäure — an sich noch nicht für die endgültige Auswahl eines oder einiger weniger besonders geeigneter Katalysatoren ausreicht und daß es notwendig sein würde, für diesen Zweck noch analoge Versuche mit anderen Substanzen auszuführen, die vom Gesichtspunkt der Elementaranalyse interessant sind.

Es wurde Wert auf die Einhaltung der Bedingung gelegt, daß es sich um einfache Substanzen handeln muß, bei denen vor der Berührung mit dem Katalysator keine erkennbare Pyrolyse erfolgt. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Versuche Methan verwendet. Die thermische Resistenz des Methans ist wohlbekannt. Es wird wesentlich schlechter verbrannt als z. B. Wasserstoff oder Kohlenoxyd. Die niedrigeren Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bei Substanzen,

die befähigt sind, pyrolytisch Methan abzuspalten (Steroide mit angularer Methylgruppe), wurden gerade damit erklärt, daß ein Teil des Methans unverbrannt durch das Rohr geht. Der Test mit Methan muß daher als einer der strengsten angesehen werden.

Experimenteller Teil

Apparatur: Das Gemisch von Methan und Sauerstoff (etwa 4% Vol/Vol) wurde aus dem Gasometer, in dem es durch Mischen der beiden aus Stahlflaschen entnommenen Gase hergestellt worden war, über eine Reinigungs- und Trocknungsvorrichtung in das Verbrennungsrohr geleitet. Diese Teile der Apparatur, die Art des Heizens und der Temperaturkontrolle im Verbrennungsrohr waren die gleichen wie seinerzeit[1], ähnlich auch die Absorptionsapparate und die Mariottesche Flasche am Ende der Apparatur. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches betrug 10 ml/min.

Katalysatoren: Es wurden die gleichen Katalysatoren untersucht wie in der ersten Mitteilung[1] bis auf Kupfer(II)-oxyd auf Asbest, auf Bimsstein und in Drahtform mit einer Korngröße von 1 bis 2 mm und ferner Blei(II, IV)-oxyd auf Bimsstein, die ausgelassen wurden. Außerdem wurden noch folgende Katalysatoren untersucht:

Kobalt(II, III)-oxyd, dargestellt durch Fällen von Kobalt(II)-nitrat mit Natriumhydroxyd in Anwesenheit von Kaliumpersulfat.

Eisen(III)-oxyd, dargestellt durch Fällen von Eisen(III)-chlorid mit Ammoniak.

Mangan(IV)-oxyd, dargestellt durch Oxydation von Mangan(II)-nitrat mittels Kaliumpersulfat in Anwesenheit von Salpetersäure.

Nickel(III)-oxyd, dargestellt durch Fällen einer Lösung von Nickel(II)-nitrat mit Natriumhydroxyd in Anwesenheit von Kaliumpersulfat.

Die so erhaltenen Niederschläge wurden mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und auf die Korngröße 0,5 bis 1 mm gemahlen. Vor der Verwendung wurden die Katalysatoren im Sauerstoffstrom bei 500° C geglüht.

Methodik: Der Katalysator wurde im strömenden Gemisch von Methan und Sauerstoff auf die Versuchstemperatur geheizt, die gewogenen Absorptionsgefäße wurden angeschlossen und nach dem Durchgang von 200 ml unverbrauchten Trägersauerstoffs (gemessen mittels Mariottescher Flasche) von der Apparatur getrennt und wieder gewogen. Als richtige Gewichtszunahme wurden die Durchschnittswerte aus einer Reihe von Versuchen angesehen, bei denen konstante Ergebnisse bei einer Temperatur unterhalb 500° erhalten wurden und die bei weiterer Temperaturerhöhung nicht mehr anstiegen.

In Tabelle 1 sind die Katalysatoren nach jener Temperatur angeordnet, bei der die Verbrennung sowohl hinsichtlich des Kohlenstoffes als des Wasserstoffes quantitativ verlief. Berücksichtigt sind nur jene Katalysatoren, mit denen die quantitative Verbrennung des Methans bei Temperaturen unterhalb 500° C erzielt wurde (Tabelle 1).

Tabelle 1

Katalysator	Quantitative Oxydation bei °C
Co_3O_4 gefällt	311
Co_3O_4 durch Glühen des Nitrates	345
$Co_2O_3 + Ag$	350
$Fe_2O_3 + Ag$	362
CuO gefällt	370
Fe_2O_3	375
Zersetzungsprodukt von $Zn(MnO_4)_2$	391
MnO_2 gefällt	394
NiO durch Glühen des Nitrates	396
NiO gefällt	401
Zersetzungsprodukt von NH_4MnO_4	412
$MnO_2 + Ag$	418
Co_3O_4 auf Asbest	430
MnO_2 durch Glühen des Nitrates	453
Co_3O_4 auf Bimsstein	464
Cr_2O_3	480
Zersetzungsprodukt von $AgMnO_4$	487
Pt-Asbest	506

Tabelle 2. Methan bis 650° C nicht quantitativ verbrennende Katalysatoren

Katalysator	% verbrannter C	% verbrannter H
$CeO_2 + Ag$	95	
CuO 0,5 mm	76	
$CuO + PbCrO_4$	70	
Zersetzungsprodukt von $Ag_2Cr_2O_7$	68	
Pt-Kontakt	38	
Leeres Rohr	69	96
V_2O_5 auf Bimsstein	40	51
CeO_2 auf Bimsstein	36	51
Silbervanadat auf Bimsstein	32	38
$Tl_2O_3 + Ag$	irreversible Reduktion des Katalysators	
$SnO_2 + Ag$	irreversible Reduktion des Katalysators	

Für jene Katalysatoren, die auch bei 650° C noch keine quantitative Verbrennung gewährleisten, sind in Tabelle 2 die Prozente bis zu dieser Temperatur verbrannten Methans angeführt. Die in dem ersten Teil der Tabelle 2 angeführten Substanzen verbrennen den Kohlenstoff und Wasserstoff des Methans mit der gleichen Geschwindigkeit, die Substanzen aus der zweiten Hälfte der Tabelle 2 verbrennen jedoch den Wasserstoff des Methans leichter als den Kohlenstoff.

Diskussion

Bei den Versuchen mit Essigsäure war es nicht möglich, eine scharfe Unterscheidung zwischen den vom Gesichtspunkt der Wirksamkeit geeigneten und den ungeeigneten Katalysatoren zu treffen. Die Unterschiede waren bei allen untersuchten Substanzen nur graduell. Bei den Versuchen mit Methan kann mit viel mehr Berechtigung von zwei Gruppen gesprochen werden, von denen die erste jene Katalysatoren umfaßt, die eine quantitative Verbrennung unterhalb 500° gewährleisten (Tabelle 1) und die zweite jene Substanzen, die auch bei einer Temperatur von 650° nicht völlig wirksam sind. Dabei ist es notwendig, zwei Tatsachen hervorzuheben: 1. Unterhalb 500° sind nur Substanzen wirksam, die auf Grund der Prüfung mit Essigsäure[1] im ersten Teil der Tabelle zu finden sind. 2. Die Reihenfolge der Wirksamkeit änderte sich gegenüber dem Test mit Essigsäure.

Am wirksamsten war im Test mit Methan das Kobalt(II, III)-oxyd, dargestellt durch Fällen und Glühen, oder Kobalt(III)-oxyd mit Silber[2]. Weniger wirksam ist dieser Katalysator auf Trägersubstanzen[3]. Hochwirksam ist auch Eisen(III)-oxyd mit oder ohne Silber[2] und gleichfalls Kupfer(II)-oxyd, dargestellt durch Fällung.

Man muß in Betracht ziehen, daß die Methanverbrennung kein typischer Vorgang der Elementaranalyse ist. Methan kann nur ausnahmsweise in verhältnismäßig geringen Konzentrationen bei der Zersetzung gewisser Substanzen vorkommen. Der Test mit Methan ist eher eine Belastungsprobe der Methode. Es muß gefordert werden, daß es am Katalysator mit Sicherheit verbrennt; und diese Anforderung ist bei allen Substanzen in Tabelle 1 erfüllt. Von diesem Gesichtspunkte aus muß auch die Stellung des Zersetzungsproduktes des Silberpermanganats[4] betrachtet werden. Der praktischen Verbrennung der Dämpfe organischer Verbindungen kommt der Test mit Essigsäure näher.

Bevor wir zu der endgültigen Auswahl der geeigneten Katalysatoren schreiten, wollen wir in der nächsten Arbeit noch die Verbrennung einiger anderer organischer Substanzen untersuchen. Es wird wahrscheinlich nicht möglich sein, einen einzigen Katalysator auszuwählen, der für alle Fälle und in jeder Hinsicht der beste wäre. Bei der schließlichen Bewertung werden auch einige andere Kriterien in Betracht gezogen

werden müssen, wie z. B. die Frage des Zurückhaltens von Kohlendioxyd und Wasser, die Frage der bestgeeigneten Methode für die Darstellung der einzelnen Katalysatoren u. a. m.

Zusammenfassung

Die Oxydationswirksamkeit von 28 Katalysatoren für die Elementaranalyse wurde unter Standardbedingungen untersucht. Als Testsubstanz wurde Methan im Gemisch mit Sauerstoff (4 Vol.-%) verwendet und die niedrigste Temperatur festgestellt, bei der die Oxydation des Methans zu Kohlendioxyd und Wasser quantitativ verläuft. Auf Grund der festgestellten Wirksamkeit wurden die untersuchten Katalysatoren in zwei Gruppen eingeteilt. Die erste Gruppe umfaßt jene Katalysatoren, die Methan unterhalb 500° quantitativ verbrennen. Die zweite Gruppe umfaßt diejenigen Stoffe, die nicht einmal bei 650° quantitative Oxydation zu gewährleisten vermögen.

Summary

A study was made of the oxidation activity of 28 catalysts for ultimate analysis under standard conditions. The test substance was methane in mixture with oxygen (4 volume %) and the lowest temperature was established at which the methane is completely oxidized to water and carbon dioxide. On the basis of the observed efficacy, the catalysts studied were divided into two groups. The first group includes those catalysts which burn methane quantitatively below 500° C. The second group is made up of those materials, which are not capable of bringing about quantitative combustion even at 650° C.

Résumé

Les auteurs ont étudié dans des conditions «standard» l'efficacité de vingt-huit catalyseurs d'oxydation utilisés en analyse élémentaire. Ils ont employé le méthane en mélange avec l'oxygène (4% en volume) comme substance type et établi la plus basse température à laquelle l'oxydation du méthane en anhydride carbonique et en eau est quantitative. Ils ont pu ainsi classer les catalyseurs étudiés en deux groupes. Le premier groupe comprend les catalyseurs qui permettent de brûler le méthane quantitativement au-dessous de 500°. Le second groupe comprend les catalyseurs qui ne permettent pas d'assurer cette oxydation quantitative à 650°.

Literatur

[1] *J. Horáček* und *J. Körbl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 303.
[2] *J. Horáček* und *J. Körbl*, Chem. and Ind. **1958**, 101.
[3] *M. Večeřa*, *D. Šnobl* und *L. Synek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 9.
[4] *J. Körbl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1706.

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Zur Mikrobestimmung von Stoffgemischen mit Hilfe der kritischen Mischungstemperatur

Von

Franz Gölles

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 17. November 1959)

Einleitung

Schon verhältnismäßig früh[1–3] tauchte der Gedanke auf, Mischungslückendiagramme von Systemen mit beschränkt mischbaren Flüssigkeitspaaren zur quantitativen Gehaltsbestimmung von Lösungen zu verwenden. Doch haben diese Anregungen nie praktische Bedeutung erlangt, da die Arbeitsmethode viel zu zeitraubend und umständlich gewesen wäre.

Durch die von *R. Fischer* und seinen Mitarbeitern[4] entwickelte Mikromethode war erstmalig eine experimentell brauchbare Grundlage für quantitative Bestimmungen auf Basis der kritischen Mischungstemperatur geschaffen worden. Die Methode zeichnet sich durch Einfachheit und Eleganz aus. Mit Hilfe einer einmal für das betreffende System erstellten Eichkurve kann man den Gehalt einer Flüssigkeit an darin gelöster Substanz direkt ohne zeitraubendes Rechnen ermitteln.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß der Übergang vom „binären" zum „ternären" System wesentlich kompliziertere Verhältnisse schafft. Ist z. B. ein Stoff C in einer Flüssigkeit A gelöst, die sich mit der Flüssigkeit B nicht oder nur beschränkt mischt, so tritt eine Änderung der kritischen Mischungstemperatur (MTk) ein. Meist wird die MTk eines Flüssigkeitspaares AB durch Zusatz von C herabgesetzt, in vielen Fällen jedoch auch erhöht. Ich konnte zeigen[5], daß die Säuren der homologen Reihe Oxalsäure—Malonsäure—Bernsteinsäure die MTk der Systeme Wasser—zweibasische organische Säure—prim. n-Butanol bzw. sek. Butanol herabsetzten. Gleichzeitig konnte die Brauchbarkeit dieser Systeme für quantitativ-analytische Zwecke unter Beweis gestellt werden. Hingegen haben *Fischer* und *Horner*[4] bzw. *Fischer* und *Auer*[6] sowie

Fischer und *Pinter*[7] eine große Zahl von Salzen anorganischer und organischer Säuren mit verschiedenstem Dissoziationsgrad untersucht und sowohl gegen Phenol als auch gegen prim. und sek. Butanol ein Ansteigen der MTk festgestellt.

Sofern die MTk reproduzierbar ist, besteht zumeist Proportionalität zwischen der Konzentration des zu prüfenden Stoffes und der MTk-Änderung. Damit kann eine Eichkurve aufgestellt und der gelöste Stoff im Lösungsmittel quantitativ bestimmt werden. Es sei jedoch betont, daß die Brauchbarkeit einer Testsubstanz von einer Anzahl von Faktoren abhängig ist. Es kommt oft vor, daß sich eine in Aussicht genommene Testsubstanz im weiteren Verlauf der Prüfung als unbrauchbar erweist.

Fischer und Mitarbeiter[4] berichteten z. B. über Zerreißen der Flüssigkeitssäulen und Bildung mehrerer Phasengrenzflächen, Wandern des Meniskus, wobei von einem eigentlichen Verschwinden nicht mehr gesprochen werden kann; auch kann der Meniskus bei einer bestimmten Temperatur verschwinden und an ganz anderer Stelle der Kapillare bei einer einige Grade höheren oder tieferen Temperatur wieder auftreten. Solche Systeme wurden als „volumabhängig" klassifiziert und sind für die Praxis der Gehaltsbestimmung von Lösungen nicht geeignet.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, welche Unterschiede sich zwischen den Ergebnissen der Mikromethode von *Fischer* und den nach der Methode *Timmermanns*[1] aufgenommenen „Makrokurven" (den Mischungslückendiagrammen) ergeben und welche Gesetzmäßigkeiten diesen Unterschieden zugrunde liegen.

Fischer und *Auer*[6] haben in einer Arbeit, die sich mit der Schnellbestimmung von Alkohol in Tinkturen befaßt, unter anderem auch die Systeme Äthylencyanid—Äthanol—Wasser und Acrylnitril—Äthanol—Wasser untersucht. Ich untersuchte auch noch das System n-Butanol—Essigsäure—Wasser, weil sich hier infolge der analytischen Bestimmungsmöglichkeit der Essigsäure gute quantitative Aussagen machen lassen.

A. Das System Äthylencyanid—Äthanol—Wasser

Fischer und *Auer*[6] haben Äthylencyanid als Testsubstanz für die Schnellbestimmung von Äthanol innerhalb des Bereiches von 0 bis zirka 40 Vol.-% Äthanol brauchbar befunden. Doch können an die Genauigkeit der Bestimmung keine allzu großen Ansprüche gestellt werden, da der Temperaturabfall zu gering ist.

Schreinemakers[3] hat schon frühzeitig die Mischungslücken dieses Systems untersucht und daran Betrachtungen geknüpft, die in erster Linie auf der Gibbsschen Phasenregel fußen. Für Zwecke dieser Arbeit war es jedoch vor allem von Interesse, den Verlauf der Mischungslückenkurven für wechselnde Mengen Äthylencyanid in der Nähe ihres Maximums

kennenzulernen. Abb. 1 zeigt die von *Schreinemakers* gefundenen Mischungslückenkurven.

Beim Vergleich der Kurve *d* mit den von *Fischer* und *Auer*[6] anläßlich der Äthanolbestimmung erhaltenen Mikro-MTk-Werten war eine Differenz von 2° für das binäre System Äthylencyanid—Wasser festzustellen (57,5° gegenüber 55,5° von *Schreinemakers*). Da diese Differenz nicht plausibel erschien — es wurden bisher bei nicht volumabhängigen binären Systemen nach der Mikromethode meist die Werte des Maximums des Mischungslückendiagramms erhalten —, bestimmte ich einige in der Nähe des Maximums gelegene Punkte nach dem Makroverfahren. Es zeigte sich hierbei Übereinstimmung der beiden Werte; der Makrowert lag bei

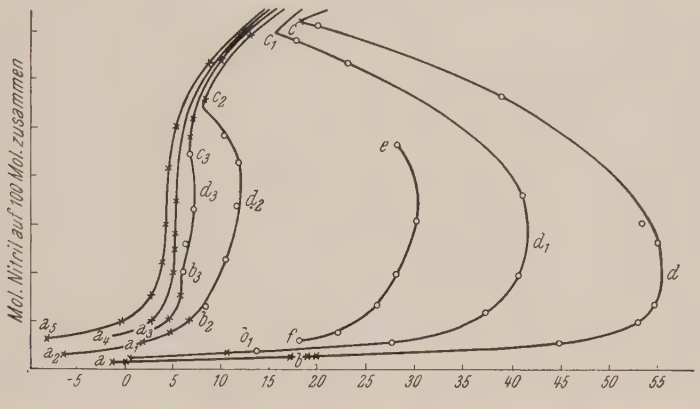


Abb. 1. Mischungslückenkurve des Systems Äthylencyanid—Äthanol—Wasser. (Abszisse: Temperatur, Ordinate Mol-% Äthylencyanid)

einem Verhältnis von 21 Mol-% Äthylencyanid. Diese Differenz gegenüber dem Wert von *Schreinemakers* ist somit offenbar auf Verschiedenheiten der Äthylencyanidpräparate zurückzuführen.

Es wurde weiters versucht, die Maximalwerte des Mischungslückendiagramms für verschiedene Äthylencyanidmengen mit den unter dem Mikroskop beobachteten Temperaturwerten in Beziehung zu bringen. Da die Werte der MTk hier ziemlich niedrig liegen, war es möglich, durch Einwaage genau bestimmte Mischungsverhältnisse herzustellen und diese dann in einfachster Weise im offenen Gefäß zu untersuchen. Die quantitativ genau bekannten Mischungen wurden vorsichtig erhitzt, bis beide Schichten ineinander übergegangen waren; das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis eine Temperatur von zirka 10° über dem kritischen Punkt erreicht war. Dann wurde in vorbereitete Kapillaren abgefüllt, diese zugeschmolzen und auf dem vorgewärmten Kofler-Heiztisch das Erscheinen des Meniskus bei langsamem Abkühlen erwartet. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tabelle 1 und Abb. 2.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der kritischen (Ent)mischungstemperatur des Systems Äthylencyanid—Äthanol—Wasser vom molaren Gehalt an Äthylencyanid

I. 23,6 Gew.-% Äthanol = 28,86 Vol.-% = 10,8 Mol-%

Mol-% Nitril	3,30	4,73	7,20	8,17	11,12	25,61
T (Makro)	12,5	28,0	29,0	30,0	31,0	33,0
T (Mikro)	—	27,5	29,5	30,0	31,0	33,0
Mol-% Nitril	27,2	34,0	41,1	44,4	45,7	48,9
T (Makro)	33,5	34,0	34,0	35,0	36,0	38,0
T (Mikro)	33,5	34,0	34,0	34,5	35,5	38,0

II. 16,05 Gew.-% Äthanol = 19,81 Vol.-% = 6,96 Mol-%

Mol-% Nitril	3,4	4,9	5,5	7,0	9,2	12,6
T (Makro)	30,5	34,0	35,0	35,0	36,0	37,0
T (Mikro)	—	34,0	35,0	35,5	35,5	37,0
Mol-% Nitril	16,1	17,85	19,93	31,2	31,4	50,6
T (Makro)	37,0	37,5	38,0	39,0	40,0	50,0
T (Mikro)	37,5	37,7	38,0	39,0	39,5	50,0

III. 9,3 Gew.-% Äthanol = 11,57 Vol.-% = 2,15 Mol-%

Mol-% Nitril	2,33	3,3	5,0	7,8	13,3	17,3
T (Makro)	29,0	44,0	44,5	46,0	47,0	47,0
T (Mikro)	29,0	44,0	45,0	46,0	47,0	47,0
Mol-% Nitril	22,6	28,1	31,4	39,4	42,8	
T (Makro)	48,0	48,0	48,0	49,0	50,0	
T (Mikro)	48,0	48,0	48,0	49,0	50,0	

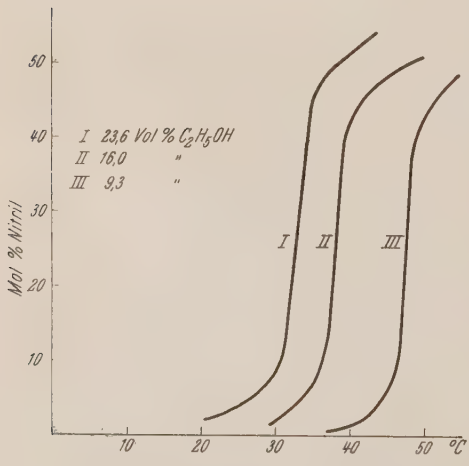


Abb. 2. Abhängigkeit der krit. (Ent)mischungstemperatur des Systems Äthylencyanid—Äthanol—Wasser vom molaren Gehalt an Äthylencyanid

Abb. 2 zeigt eine parallel zueinander verlaufende Kurvenschar. Auf der Ordinate sind die Mol-% Äthylencyanid, auf der Abszisse die Mikrotemperaturen aufgetragen.

Im vorliegenden ternären System ergeben sich nach *Fischer* und *Auer*[6] gut reproduzierbare MTk-Werte. *Schreinemakers*[3] findet auch hier einen um 2° niedrigeren Wert als *Fischer*. Vermutlich ist auch hierfür die Verschiedenheit der Äthylencyanidpräparate die Ursache.

Die Tatsache, daß die von mir erhaltenen Kurven lang-

gezogene, ziemlich steil ansteigende Gerade mit einer Krümmung am oberen und unteren Ende darstellen, zeigt die weitgehende Konstanz des Verteilungsverhältnisses des Äthanols in den beiden anderen Komponenten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei der Einstellung des Temperaturpunktes in der Kapillare die Verteilung der dritten Substanz in den beiden anderen eine wichtige Rolle spielt. Nimmt man an, daß für die Einstellung des Gleichgewichtes die Verhältnisse in der Diffusionszone der Kapillare maßgebend sind, so muß geschlossen werden, daß sich der dritte am Vorgang beteiligte Stoff zwischen den beiden anderen in der Diffusionszone verteilt und dadurch die Einstellung der Temperatur maßgebend beeinflußt.

Die Kurve *1* wurde mit Äthanol von 23,6 Gew.-% aufgenommen. Die Kurve steigt linear und ziemlich steil an. Der Bereich des linearen Anstieges liegt etwa zwischen 15 und 43 Mol-% Nitril. Dies bedeutet aber, daß sich in der Kapillare beim vorliegenden Alkoholgehalt zwangsläufig die mittlere Temperatur, in diesem Falle im Mittel 33,5° ± 1,5° einstellt. Es ist also hier die Einstellung der MTk als Maximum des Mischungslückendiagramms wie bei binären Systemen weitgehend vom Gehalt der Mischung an Nitril unabhängig. Das Gleiche zeigen die beiden anderen Kurven der Abb. 2.

Kurve *2* (16,05 Gew.-% Äthanol) weist bei einem linearen Anstieg von 15 auf 40 Mol-% Nitril ein Temperaturmittel von 38,5° ± 1° auf, Kurve *3* ein solches von 47 bis 48,5° bei einem mittleren Nitrilgehalt von 10 bis 35 Mol-%. Diese Werte stimmen mit den auf dem Heiztisch gefundenen Mikrowerten gut überein.

In diesem Zusammenhang wäre noch zu bemerken, daß die Genauigkeit der Mikrobestimmung bei dem vorliegenden System nur etwa 1% beträgt. Doch eignet es sich sehr gut für die Ausführung orientierender Schnellbestimmungen. Mit Hilfe anderer Testsubstanzen, die eine steil ansteigende Kurve aufweisen, kann die genaue Bestimmung durchgeführt werden, z. B. mit prim. n-Butanol.

Die Übereinstimmung zwischen Makro- und Mikrowerten muß im Rahmen der Versuchsfehler als durchaus gut bezeichnet werden. Tatsächlich entspricht jeder Punkt der Eichkurve, die von *Fischer* und *Auer* aufgenommen wurde, dem Maximum des Mischungslückendiagramms. Die Werte sind streng reproduzierbar und es treten auch keine unerwünschten Nebenerscheinungen auf.

B. Das System Acrylnitril—Äthanol—Wasser

Äthanol läßt sich in wäßriger Lösung mit Acrylnitril in einem Bereich von zirka 15 bis 39 Vol.-% Äthanol testen. Die von *Auer* aufgenommene Kurve zeigt einen sehr steilen Abfall von ungefähr 89° bei 15 Vol.-%

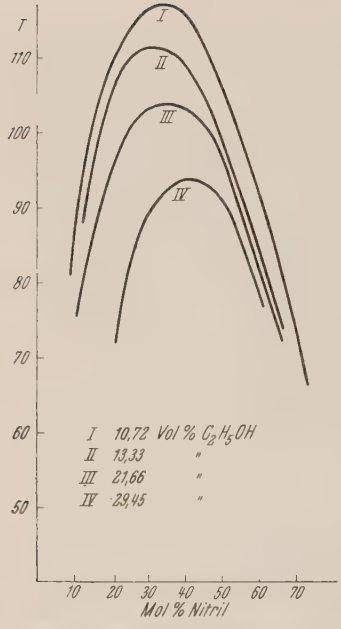


Abb. 3. Mischungslückenkurven des Systems Acrylnitril—Äthanol—Wasser

bis auf 21° bei 39 Vol.-% Äthanol. Hier sollte man auf Grund der Mischungslückenkurve ganz besonders günstige Werte erwarten. Die Arbeitsweise bei der Aufnahme der Kurve mit Makromengen war folgende: Gemessene Mengen Acrylnitril wurden zu gemessenen Mengen Äthanol bekannten Gehaltes in eine Eprouvette pippetiert. Die zugeschmolzene Eprouvette wurde dann im Paraffinbad vorsichtig erhitzt. Die Bestimmung des Äthanolgehaltes erfolgte pyknometrisch.

Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis vollständige Homogenisierung der Flüssigkeit eingetreten war. Dann wurde abgekühlt und der Moment der ersten bleibenden Trübung abgewartet. Die beim Auftreten dieser Trübung herrschende Temperatur wurde als die kritische Mischungstemperatur festgestellt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2 und in Abb. 3.

Es gelang in keinem Falle, mit Hilfe der Mikromethode für Alkohol mit einem Gehalt unter 15 Vol.-% Äthanol reproduzierbare Werte zu erhalten. Die in diesem Bereich ausgeführten Bestimmungen waren sehr ungenau,

Tabelle 2

Abhängigkeit der Löslichkeit von Äthanol—Wassergemischen in Acrylnitril von der Temperatur. Auf der Abszisse sind die Nitrilgehalte in Mol-% bezogen auf die Summe aller drei Bestandteile eingetragen. In der letzten Spalte finden sich zu Vergleichszwecken die Temperaturen des Mischungslückenmaximums, die Mischungstemperatur des Volumverhältnisses 50 : 50 und, soweit reproduzierbar, der MTk-Wert aus der Mikroeichkurve

I. Äthanol 10,72 Vol.-% = 8,6 Gew.-%; D^{20} = 0,9841

Nr.	Vol.-% Nitril	Mol-% Nitril	T	Anm.	
1	90,0	72,7	66,0		
2	85,0	62,7	84,0		
3	80,0	54,3	98,5		
4	75,0	46,9	108,5	Max.:	117°
5	70,0	40,8	115,5	50 : 50:	111°
6	65,0	35,4	117,0	MTk:	—
7	55,0	26,5	114,5		
8	50,0	22,7	111,0		
9	35,0	13,8	100,0		
10	25,0	9,0	81,0		

(Fortsetzung der Tabelle 2)

II. Äthanol 13,33 Vol.-% = 10,73 Gew.-%; $D^{20} = 0{,}981$

Nr.	Vol.-% Nitril	Mol-% Nitril	T	Anm.	
1	90,0	66,5	75,0		
2	85,0	58,1	87,0		
3	80,0	53,2	96,0		
4	75,0	42,4	107,0	Max.:	111°
5	70,0	39,9	109,0	50 : 50:	103°
6	65,0	34,6	111,0	MTk:	—
7	55,0	23,0	109,0		
8	50,0	19,6	103,0		
9	35,0	11,6	90,0		
10	25,0	7,5	74,0		

III. Äthanol 21,66 Vol.-% = 17,59 Gew.-%; $D^{20} = 0{,}972$

1	90,0	70,0	67,0		
2	85,0	59,3	83,0		
3	80,0	50,8	96,0		
4	75,0	43,6	102,0	Max.:	104°
5	70,0	37,1	103,5	50 : 50:	96°
6	65,0	32,4	104,0	MTk (Mikro):	87°
7	55,0	24,1	100,0		
8	50,0	20,5	96,0		
9	35,0	12,3	80,0		
10	25,0	8,0	62,5		

IV. Äthanol 29,45 Vol.-% = 24,14 Gew.-%; $D^{20} = 0{,}9634$

1	90,0	71,0	66,5		
2	85,0	60,8	77,0		
3	80,0	52,2	86,0		
4	75,0	44,6	93,0	Max.:	94°
5	70,0	38,8	94,0	50 : 50:	72°
6	65,0	33,5	91,0	MTk (Mikro):	62°
7	55,0	24,4	80,0		
8	50,0	21,4	72,0		
9	35,0	12,8	50,0		
10	25,0	8,4	32,0		

was darin seine Ursache hat, daß der Meniskus zwar verschwindet, jedoch an einem anderen Ort der Kapillare ein zweiter, dem früheren meist entgegen gerichteter Meniskus auftaucht. Dieser verschwindet dann bei einer viel höheren Temperatur. Dies darf als Hinweis gewertet werden, daß bei der fraglichen Temperatur mehrere Mischungsverhältnisse miteinander im Gleichgewicht stehen, daher keineswegs definiert ist, welches von den möglichen Mischungsverhältnissen sich nun eigentlich einstellt. Auch erscheint der Meniskus in diesem Konzentrationsbereich niemals bei einer reproduzierbaren Temperatur wieder.

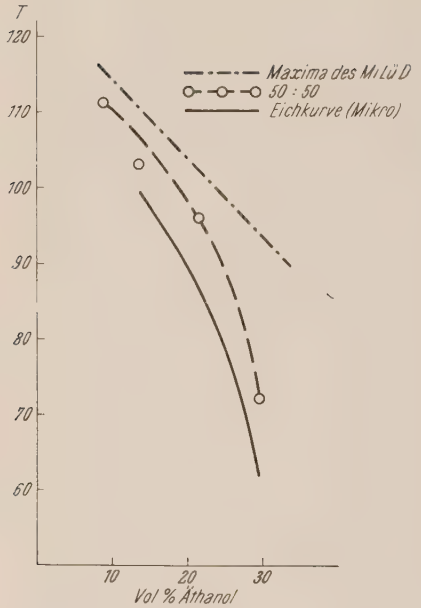


Abb. 4. Vergleich der Maxima der Abb. 3 mit den Werten des Mischungsverhältnisses 50 : 50 und mit der Mikroeichkurve

In Abb. 4 sind die Werte der Maxima der Mischungslückenkurven, ferner die Werte der Mischungsverhältnisse 50 : 50 und endlich die Mikroeichkurve nebeneinander gezeichnet. Diese verläuft steil, zeigt also hohe Empfindlichkeit an, sie ist jedoch nur von 15 bis 30 Vol.-% Äthanol brauchbar. Die Maxima — für die Praxis undiskutabel — ergeben eine Gerade. Die 50 : 50-Werte ergeben eine unregelmäßige Kurve mit starker Streuung.

Im Gibbsschen Koordinatensystem erscheinen die Isothermen der untersuchten Mischung als flache, langgestreckte Kurven. Für die Temperaturen 85°, 90° und 102,5° wurden diese Werte aus der Abb. 3 in das Gibbssche System übertragen (Abb. 5). Aus diesen Kurven läßt sich schließen, daß das Mischungsverhältnis zwischen

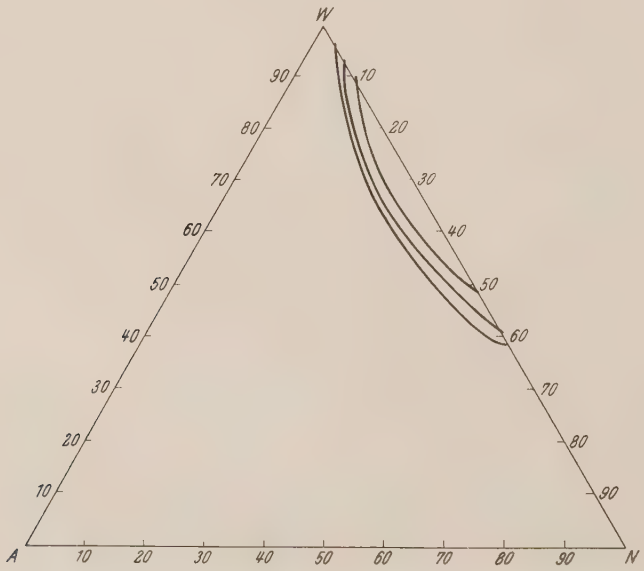


Abb. 5. Mischungsisothermen des Systems Acrylnitril—Äthanol—Wasser im Gibbsschen Koordinatensystem. Von links nach rechts: 85°, 90° und 102,5°

Wasser—Äthanol einerseits und Acrylnitril anderseits einen relativ großen Spielraum aufweist. Von Interesse wäre es, mit Hilfe theoretischer Überlegungen Aufschlüsse über den Wert des Nernstschen Verteilungskoeffizienten bei höheren Temperaturen zu erhalten. Zu diesem Zweck müßte man von bekannten Werten der partiellen molaren Löslichkeit des Äthanols in Wasser und im Nitril ausgehen.

C. Das System Essigsäure—Wasser—prim. n-Butanol

Bei diesem System liegen die Verhältnisse in analytischer Hinsicht viel günstiger. Essigsäure läßt sich leicht titrimetrisch bestimmen. Dieser Umstand erleichtert es, Verteilungsversuche mit Essigsäure anzustellen. Ältere Arbeiten über das Verteilungsverhalten der Essigsäure liegen bereits vor[8].

Bei der Aufnahme der Mischungslückenkurve wurde in gleicher Weise wie beim Acrylnitril vorgegangen. Außerdem wurde jedoch nach dem Erkalten die Eprouvette geöffnet und durch Titration der Verteilungskoeffizient in jeder Probe bestimmt. Bei diesen Versuchen wurde jedoch mit reinem und nicht mit wassergesättigtem n-Butanol gearbeitet, so daß die hier gefundenen Werte für die prozentuelle Verteilung nicht ohne weiteres mit den von *Archibald*[8] gefundenen Werten vergleichbar sind. Ferner waren die Volumina Butanol nicht immer gleich den Volumina wäßriger Essigsäurelösung, sondern änderten sich wie in der Tabelle angegeben. Daher ändert sich auch die prozentuelle Verteilung der Essigsäure mit steigendem Butanolgehalt. Die Werte des Mischungslückendiagramms sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Abb. 6 bringt das zugehörige Diagramm.

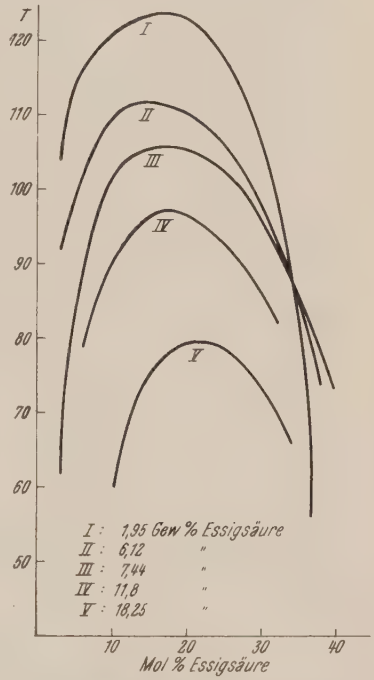


Abb. 6. Mischungslückenkurven des Systems Essigsäure—Wasser—prim. n-Butanol

Die im letzten Teil der Tabelle angeführte Essigsäure ergab bei der Mikrobestimmung keine reproduzierbaren Werte. In dieser Versuchsreihe wurden nach Öffnen der zugeschmolzenen Röhrchen, mit denen die Versuche zur Aufstellung der Mischungslückenkurve gemacht wurden, vor der titrimetrischen Bestimmung der Verteilungskoeffizienten jeweils

Tabelle 3

Die Tabelle gibt der Reihe nach an: Das Volumenverhältnis der beiden nicht mischbaren Phasen, die Mol-% prim. n-Butanol, die gefundene kritische Mischungstemperatur T und endlich den durch Titration beider Phasen mit NaOH gefundenen Verteilungskoeffizienten P_α und die prozentuelle Verteilung. In der letzten Kolonne steht die Mikro-MTk, darunter in Klammer die Maximaltemperatur T aus Kolonne 4

I. 1,945 gew.-%ige Essigsäure

Nr.	Vol.-% Butanol	Mol-% Butanol	T	α	P_α	Anm. MTk (Mikro) (Max.-Temp.)
1	87,5	58,3	—			
2	75,0	37,26	56,0			
3	68,75	31,0	104,0			
4	62,5	25,14	117,5			
5	56,25	20,3	123,0			
6	50,0	16,8	123,5			
7	43,75	13,5	123,0	1,75	63,6	
8	37,5	10,77	121,0	1,60	61,6	
9	31,25	8,73	119,0	1,18	54,0	123,5°
10	25,0	6,3	117,0	0,84	45,6	(123,5°)
11	12,5	2,81	104,0	0,5	32,2	

II. 6,12 gew.-%ige Essigsäure

1	75,0	38,0	74,0			
2	70,0	32,2	94,5			
3	65,0	27,5	103,0			
4	60,0	23,4	108,0	4,33	81,2	
5	55,0	17,0	111,0	2,28	69,3	112°
6	50,0	14,6	111,5	1,5	60,0	(112°)
7	45,0	12,0	112,0	1,01	50,4	
8	40,0	10,0	109,0	0,75	42,6	
9	35,0	8,0	107,0			
10	30,0	7,4	104,0			
11	25,0	3,3	92,0			

III. 7,44 gew.-%ige Essigsäure

1	75,0	39,4	73,0			
2	70,0	32,7	91,0			
3	65,0	27,8	100,0			
4	60,0	23,8	104,0	4,2	80,8	
5	55,0	20,0	105,5	2,38	70,5	
6	50,0	17,1	106,0	1,85	65,0	107°
7	45,0	14,5	105,5	1,54	60,8	(106°)
8	40,0	12,0	104,0	1,00	50,0	
9	35,0	10,2	103,0	0,885	47,0	
10	30,0	8,2	101,0	0,565	36,0	
11	25,0	6,4	99,0			
12	20,0	2,9	62,0			

(Fortsetzung der Tabelle 3)

IV. 11,8 gew.-%ige Essigsäure

Nr.	Vol.-% Butanol	Mol-% Butanol	T	α	P_α	Anm. MTk (Mikro) (Max.-Temp.)
1	75,0	38,8	66,5			
2	70,0	32,8	82,0			
3	65,0	28,3	90,5			
4	60,0	24,1	94,0	5,93	85,5	
5	55,0	20,4	96,0	2,65	71,6	
6	50,0	17,4	97,0	2,09	67,7	
7	45,0	14,7	96,0	1,81	64,4	87,0°
8	40,0	12,3	93,5	1,17	54,2	
9	35,0	10,2	90,0	0,79	44,3	(97,0°)
10	30,0	8,3	86,0	0,598	37,4	
11	25,0	6,5	79,0			
12	20,0	3,0	41,0			

V. 18,25 gew.-%ige Essigsäure

1	75,0	39,8	44,0			
2	70,0	34,4	66,0			
3	65,0	29,3	74,0			
4	60,0	24,9	79,0	8,51	89,5	
5	55,0	21,4	79,5	3,85	79,5	—
6	50,0	18,2	78,5	2,86	76,2	(79,5°)
7	45,0	15,5	76,5	2,60	73,0	
8	40,0	12,8	70,5	1,69	63,5	
9	35,0	10,65	60,0	1,23	55,5	
10	30,0	8,7	48,5	0,73	42,0	
11	25,0	6,85	31,0	0,40	28,0	
12	20,0	3,1	—			

eine Probe der Butanol- und der wäßrigen Schicht mit der Kapillare entnommen und die MTk bestimmt. Die Versuche wurden dreimal wiederholt. Die so erhaltenen MTk-Werte waren reproduzierbar und sind in Tabelle 4 angeführt.

Die Beziehung zwischen Verteilungskoeffizient und prozentueller Verteilung ergibt sich in einfachster Weise aus den Formeln[9]

$$\alpha = \frac{c_2}{c_1}, \tag{1}$$

$$P_\alpha = \frac{100 \cdot \alpha}{1 + \alpha}. \tag{2}$$

Die Tabelle 4 zeigt, daß anteilsmäßig relativ mehr Essigsäure in die Butanolschicht übergeht, als in der wäßrigen Schicht verbleibt. Es stellt sich jedenfalls ein Verteilungsgleichgewicht ein, das im Mikroverfahren brauchbare Temperaturwerte ergibt. Die Proportionalität der gefundenen Temperaturwerte mit der sinkenden Butanolkonzentration,

mithin auch mit sinkenden prozentuellen Verteilungszahlen, ist offensichtlich.

Tabelle 4

Vergleich der Werte der im Mikroverfahren erhaltenen kritischen Mischungstemperatur einer 18,25 Gew.-%igen Essigsäure mit der Ausgangskonzentration und der prozentuellen Verteilung. Es wurden die ausgetauschte wäßrige und die Butanolschicht gegeneinander getestet. Die Numerierung bezieht sich auf die in Tabelle 3/V angeführten Proben

Nr.	Vol.-% Butanol	Mol-% Butanol	P_α	MTk (Mikro) der ausgetauschten Schichten
4	60,0	24,9	89,5	94,0
5	55,0	21,4	79,5	88,5
6	50,0	18,2	76,2	85,0
7	45,0	15,5	73,0	83,0
8	40,0	12,8	63,5	71,0
9	35,0	10,6	55,4	62,0
10	30,0	8,7	42,0	51,0
11	25,0	6,85	28,6	42,0

Die von *Auer*[6] aufgestellte Eichkurve des Systems (Abb. 7) zeigt, daß der Abfall der Werte keineswegs linear erfolgt. Die Kurve ist leicht gekrümmt, bei höheren Prozentgehalten an Essigsäure treten bereits Unsicherheiten in der Bestimmung auf. Für einen Bereich von 0 bis ungefähr 15% Essigsäure ist die Kurve zur Mikrobestimmung jedoch ohne weiteres gut brauchbar (0,2 mm Kapillarendurchmesser).

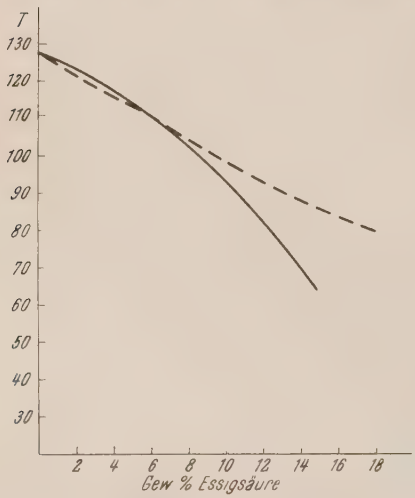


Abb. 7. Mikroeichkurve nach *Auer*[7] (ausgezogen), Maximalwerte der Mischungslückenkurve (gestrichelt) für das System Essigsäure—Butanol-(prim.)—Wasser

Die Maxima der Makrokurve, mit denen sich die 50 : 50-Werte nahezu decken, weshalb sie nicht gesondert eingezeichnet sind, und die Mikroeichkurve wurden in Abb. 7 nebeneinander gezeichnet.

Bei einer Essigsäurekonzentration von ungefähr 7 Gew.-% beginnen sich die beiden Kurven zu überschneiden. Die Maximalkurve verläuft schwach konvex gegen die Abszissenachse, während die Mikroeichkurve einen deutlich konkaven Verlauf nimmt, mithin einen steileren Temperaturabfall anzeigt. Die Maximalwerte zeigen außerdem eine beachtliche Streuung. Zum Unter-

schied vom früher besprochenen System Acrylnitril—Äthanol—Wasser macht sich die Differenz erst bei Essigsäurekonzentrationen von ungefähr 7 Gew.-% geltend, während sie beim Acrylnitril schon von Anfang an vorhanden war.

D. Verteilungsverhalten der Essigsäure im System prim. n-Butanol—Wasser sowie Verteilungsverhalten des Äthanols im System Isoamylalkohol—Wasser

Bringt man die prozentuellen Verteilungen der Essigsäure aus Tabelle 3 in Beziehung zur kritischen Mischungstemperatur, so erhält man eine Schar nahezu paralleler Kurven (Abb. 8). Diese so gefundenen Verteilungszahlen sind aber keineswegs als konstant anzusehen, da ja das Volumenverhältnis der beiden nicht mischbaren Schichten stets wechselt. Ebenso ist zu beachten, daß mit den aus Tabelle 3 und 4 ersichtlichen Zahlen keineswegs die Verhältnisse bei der kritischen Mischungstemperatur wiedergegeben werden, sondern nur das Verteilungsverhältnis, das sich nach dem Erkalten bei Zimmertemperatur in der geschlossenen Eprouvette eingestellt hat.

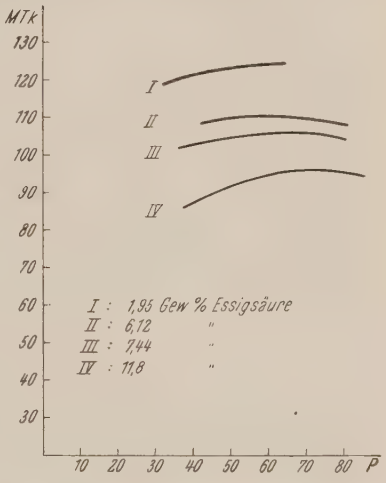


Abb. 8. Prozentuelle Verteilung der Essigsäure P in Abhängigkeit von der MTk (Kolonne 6 und Kolonne 4 der Tab. 3)

Im vorliegenden System Wasser—Essigsäure—n-Butanol gelingt es, durch Verteilung, das heißt also durch Einstellen eines definierten Gleichgewichtes zwischen zu testendem Stoffgemisch und Testsubstanz, den Bereich der Bestimmung zu erweitern.

Zu diesem Zwecke wurden die verwendeten Essigsäurelösungen, deren Gehalt bekannt war, jeweils mit dem gleichen Volumen prim. n-Butanol geschüttelt. Zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes wurde 1 Stunde im Thermostaten bei 25° C belassen und dann nach Trennung der Schichten der Testversuch mit den ausgetauschten Phasen durchgeführt. Ferner wurde immer die wäßrige Schicht nach dem Ausschütteln gegen reines n-Butanol getestet.

Während die Werte, die bei der Testung der wäßrigen Schicht nach dem Verteilungsversuch gegen reines prim. n-Butanol erhalten wurden, durchwegs etwas zu niedere Verteilungskoeffizienten lieferten, stimmen die Werte, die durch Titration der beiden ausgetauschten Schichten mit NaOH erhalten wurden, gut mit den von *Archibald*[8] bestimmten Werten für die Verteilungskonstanten der Essigsäure überein.

Man kann also durch Ausschütteln und gegenseitiges Verteilen der Essigsäure in den beiden Phasen zu einer Gleichgewichtseinstellung gelangen, die es ermöglicht, eine Eichkurve aufzustellen, mit deren Hilfe auch über einen Prozentbereich von 15 Gew.-% Essigsäure hinaus eine quantitative Bestimmung nach der Mikromethode möglich ist.

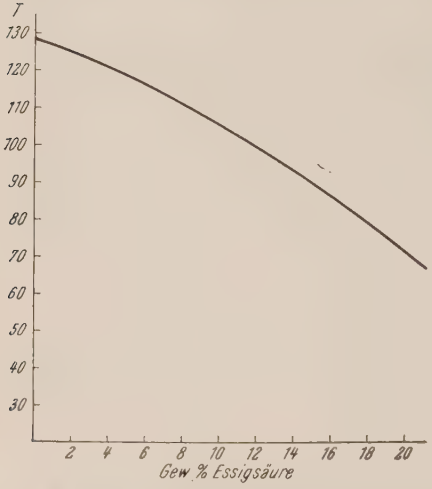


Abb. 9. Kritische Mischungstemperaturen in micro bei der Testung der wäßrigen Schicht gegen die Butanolschicht laut Tabelle 5, letzte Kolonne

Die Verteilungskonstante der Essigsäure zwischen Wasser und prim. n-Butanol wurde von *Archibald* zu 1,232 bei Zimmertemperatur bestimmt. Dieser Mittelwert stimmt recht gut mit den hier erhaltenen Werten des Verteilungskoeffizienten überein.

In Abb. 9 wurde die MTk der wäßrigen Schicht gegen die der Butanolschicht, wie sie sich nach dem Ausschütteln und Stehenlassen ergab, eingetragen. Die sich ergebende Kurve läßt bis zu einem Prozentsatz von zirka 21% Essigsäure reproduzierbare Werte erkennen, dafür ist aber ihre Empfindlichkeit etwas geringer.

Es wird Sache weiterer Untersuchungen an anderen Systemen sein, die hier erstmals diskutierten Verhältnisse zu überprüfen. Unter Um-

Tabelle 5

c_1: Konzentration der Essigsäure in der wäßrigen Schicht, c_2: Konzentration der Essigsäure in der Butanolschicht, beide durch Titration bestimmt
MTk: die im Mikroversuch gefundene Mischungstemperatur der beiden gegenseitig ausgetauschten Phasen

Nr.	Gew.-% der verwendeten Essigsäure	c_1	c_2	α	P_α	MTk (siehe Abb. 9)
1	1,945	1,45	1,85	1,27	56,1	126,0
2	6,25	4,25	5,15	1,21	54,8	114,0
3	7,44	5,5	6,9	1,25	55,5	112,0
4	14,5	9,7	12,4	1,27	56,1	91,0
5	16,6	11,6	14,15	1,22	55,0	84,0
6	18,25	12,4	15,5	1,25	55,5	78,0
7	21,2	15,2	18,7	1,23	55,1	67,0
			Mittel...	1,242	55,44	

ständen können durch in verschiedener Weise zu realisierende Gleichgewichtseinstellungen *vor* dem Mikrotestversuch Systeme, deren Brauchbarkeit für die Analyse nicht gegeben erscheint, erfolgreich für Zwecke der Mikrobestimmung nach *Fischer* herangezogen werden. Diesbezügliche Versuche laufen. (Siehe *Fischer*, *Pinter* und *Auer*[8]).

Bei der Suche nach neuen brauchbaren Testsubstanzen waren *Fischer* und Mitarbeiter auf den Isoamylalkohol gestoßen. Dieser hatte sich jedoch für Zwecke der Mikrobestimmung nicht als brauchbar erwiesen. In der Literatur findet sich dieses System bei *Meersburg*[10] und *Fontein*[11] beschrieben. Auch die Mischungslückendiagramme sind dort angegeben. Ich versuchte, mit Hilfe von Äthylencyanid als Testsubstanz die von *Fontein* erhaltenen Verteilungskoeffizienten nachzuprüfen.

Durch Testung der wäßrigen Schicht nach dem in üblicher Weise durchgeführten Verteilungsversuch fand ich eine recht gute Übereinstimmung beider auf ganz verschiedenen Wegen gefundener Werte. Für 15,5° findet *Meersburg* ein Mittel von 1,12 für den Verteilungskoeffizienten, ich ein solches von 1,06. bei 25° Bei einer Versuchstemperatur von 40° fand ich ein Mittel von 1,13. Der Vorteil der Mikromethode in der Anwendung auf Verteilungsversuche liegt auf der Hand. Neben der Kürze der Bestimmungsdauer ist es vor allem die einfache Handhabung, die diese Methode für Verteilungsversuche besonders empfiehlt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten einiger Systeme in Hinblick auf ihre kritische Mischungstemperatur (MTk) nach dem von *Fischer* und Mitarbeitern angegebenen Mikroverfahren und zu Vergleichszwecken auch nach dem älteren Makroverfahren zur Bestimmung der Mischungslückenkurven untersucht.

Das System Äthylencyanid—Äthanol—Wasser, das für Mikrobestimmungen im Bereich von 0 bis 40 Vol.-% Äthanol brauchbar ist, zeigt gute Übereinstimmung zwischen der MTk und den Maximis der Mischungslückendiagramme.

Die Maximalwerte des Systems Acrylnitril—Äthanol—Wasser liegen jedoch stets oberhalb der Werte der Mikroeichkurve. Diese Maximalwerte zeigen einen linearen Abfall.

Beim System Wasser—Essigsäure—n-Butanol beobachtet man im Bereich von 0 bis ungefähr 7 Gew.-% Essigsäure Übereinstimmung zwischen den Maximis der Mischungslückenkurven. Darüber hinaus sinkt die Mikroeichkurve stark ab, zeigt also hohe Empfindlichkeit, während die Kurve der Maxima nahezu linear bis leicht konvex gegen die Abszissenachse verläuft und somit keine Übereinstimmung mit der Mikroeichkurve mehr erkennen läßt.

Hier dürfte neben der Oberflächenspannung vor allem die in der Kapillare erzwungene Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes in der Diffusionszone eine Rolle spielen.

Schließlich läßt sich zeigen, daß die Testung der beiden Schichten im System Essigsäure—Wasser—n-Butanol nach Austausch und gegenseitigem Verteilen eine Erweiterung des Anwendungsbereiches — hier z. B. eine solche von 16 auf 20 Vol.-% Essigsäure erlaubt. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Summary

The behavior was studied of several systems with regard to their critical mixing temperature (MTk) after the micro procedure of *Fischer* and coworkers, and for comparison purposes a study was also made after the earlier macro procedure for determining the gaps in the miscibility curves.

The system ethylene cyanide-ethanol-water, which is well suited to micro determinations in the region from 0 to 40 volume % ethanol, shows good agreement between the MTk and the maximum of the miscibility gap diagram.

The maximum values of the system acrylic nitrile-ethanol-water always lie however above the values of the micro calibration curve. These maximum values exhibit a linear decrease.

In the system water-acetic acid-*n*-butanol agreement is found between the maximum of the miscibility gap curves in the range from 0 to around 7 weight per cent acetic acid. Beyond this the micro calibration curve falls rapidly and hence shows high sensitivity, while the curves of the maxima are almost linear to slightly convex toward the abscissa axis and hence no longer reveals any agreement with the micro calibration curve.

A role may well be played here, along with the surface tension, especially by the forced establishment in the capillary on the partition equilibrium in the diffusion zone.

Finally, it was found that the testing of the two layers in the system acetic acid-water-*n*-butanol after exchange and mutual partition permits an extension of the range of application here for instance from 16 to 20 volume per cent acetic acid. The studies along these lines are not yet completed.

Résumé

L'auteur étudie le comportement de quelques systèmes relativement à leur température critique de mélange (TCM) d'après la microméthode de *Fischer* et collaborateurs, et à titre de comparaison, d'après l'ancienne macrométhode fondée sur les discontinuités des courbes de mélanges.

Le système cyanure d'éthylène-éthanol-eau qui est utilisable pour les microdéterminations dans les limites de 0 à 40% d'éthanol en volume donne un accord satisfaisant entre la TCM et le maximum du diagramme de discontinuité de mélanges.

Les valeurs maximum du système acrylonitrile-éthanol-eau sont cependant supérieures aux valeurs de la courbe de microétalonnage. Les valeurs maximum sont en décroissance linéaire.

Pour le système eau-acide acétique-*n*-butanol on a observé, dans les limites de 0 à environ 7% en poids d'acide acétique l'accord entre les maxima des courbes de discontinuité de mélanges. La courbe de microétalonnage

décroît ensuite rapidement, ce qui montre simultanément une haute sensibilité, tandis que la courbe des maxima devient presque linéaire et même légèrement convexe par rapport à l'axe des abscisses de sorte qu'il n'est plus possible d'établir le moindre accord avec la courbe de microétalonnage.

Dans ce phénomène, à côté de la tension superficielle, doit également jouer un rôle l'établissement forcé dans le capillaire de l'équilibre de répartition dans la zone de diffusion.

Finalement, on a établi que l'essai des deux couches, pour le système acide acétique-eau-*n*-butanol, après échange et répartition réciproque, permet une augmentation du domaine d'application; ici par exemple, il serait possible d'atteindre ainsi 16 à 20% en volume d'acide acétique. Les recherches relatives aux travaux exposés ne sont pas encore terminées.

Literatur

[1] *J. Timmermans*, Z. physik. Chem. **58**, 207 (1907).

[2] *V. Rothmund*, Z. physik. Chem. **26**, 433 (1898).

[3] *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. **27**, 95 (1898).

[4] *R. Fischer* und *J. Horner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 386; *R. Fischer* und *G. Karasek*, Mikrochem. **33**, 316 (1947); *R. Fischer* und *E. Neupauer*, Mikrochem. **34**, 319 (1949); *R. Fischer* und *H. Resch*, Naturwiss. **39**, 404 (1953); Arzneimittelforsch. **5**, 137 (1955); *R. Fischer* und *Th. Kartnig*, Arzneimittelforsch. **7**, 365 (1957).

[5] *F. Gölles*, Z. analyt. Chem., im Druck.

[6] *R. Fischer* und *H. Auer*, Pharmaz. Zentralhalle **96**, 497 (1957).

[7] *R. Fischer*, *E. Pinter* und *H. Auer*, Pharmaz. Zentralhalle, im Druck.

[8] *R. C. Archibald*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3178 (1932).

[9] *R. Bock* und *E. Bock*, Z. anorg. Chem. **263**, 146 (1950).

[10] *P. A. Meersburg*, Z. physik. Chem. **40**, 651 (1902).

[11] *F. Fontein*, Z. physik. Chem. **73**, 227 (1910).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

The Society for Analytical Chemistry

Ordinary Meeting of the Society

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, November 4th, 1959, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The Chair was taken by the President, Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"A Spectrographic Method for the Analysis of High-Purity Acids", by *J. H. Oldfield*, F. R. I. C., and *E. P. Bridge*, B. Sc. (Admiralty Materials Laboratory, Holton Heath, Poole).

After chemical concentration as sulphates the impurities in the acids are transferred to a specially shaped graphite electrode. They are then dried and excited by the d. c. arc in an atmosphere of argon and oxygen. Copper is used as the internal standard, and the sensitivity for most of the 17 elements investigated is about 0.02 μg.

"The Colorimetric Microdetermination of Copper in Water: A Survey of Available Methods", by *B. Tuck*, B. Sc., A. R. I. C., and *E. M. Osborn* (Central Electricity Generating Board, Divisional Chemical Laboratory, Skelton Grange Power Station, Knostrop, Leeds, 9).

The advent in recent years of boilers of extra high pressure has emphasised the need for feed waters of very high purity. The Feed Water Standards Panel of the Central Electricity Generating Board has recommended that for boilers operating at 1.500 p. s. i. and over, concentrations of copper and iron together should not exceed 10 micrograms per litre.

A revision of analytical techniques has proved necessary to carry out determinations at these low levels accurately and quickly, and has proved the desirability of using direct methods instead of prior concentration by ion exchange techniques.

Since the presence of copper in feed water indicates that active corrosion is occurring in the system, its rapid and accurate determination in the range 1 to 10 micrograms per litre has become a matter of great significance.

An evaluation of five methods for the determination of copper was carried out. The presence of interfering substances such as iron, nickel and zinc was investigated as were the feed water dosing chemicals, hydrazine, cyclohexylamine and morpholine.

Sodium diethyl dithiocarbamate, bis-cyclohexanone and oxalyldihydrazide were not suitable; the former was found to lack sensitivity and selectivity, and all three required prior concentrations by ion exchange techniques.

The neo-cuproine method was then tested, followed by 2 : 2′-diquinolyl method. The latter is preferred because it is easier to carry out and its reproducibility very near the zero point is excellent.

"Spectrofluorimetry of Lubricating Oils–Determination of Oil Mist in Air", by *C. A. Parker*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C., and *W. J. Barnes* (Admiralty Materials Laboratory, Holton Heath, Poole).

The fluorescence emission and excitation spectra of a variety of lubricating oils were described. The spectra all show characteristic features which can be used for the identification of small quantities of lubricating oil. The intense fluorescence shown by all samples in the ultra-violet region has been made the basis of a sensitive method for the determination of oil mist in air at concentrations less than 1 microgram per litre.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Thursday, November 12th, 1959, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham, 3. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *S. H. Jenkins*, F. R. I. C., F. Inst. S. P.

The following paper was presented and discussed:

"The Identification and Determination of Phenols", by *L. Barker*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (Leeds University).

Determinations have been made of a number of monohydric and dihydric phenols present together in aqueous solution, the source of the material being gas works ammoniacal liquor.

For normal analytical requirements, only the total amounts of these phenols are determined, either by halogenation or colorimetric reactions. More detailed analyses have now been achieved by chromatographic and spectrophotometric procedures. Preliminary investigations were made by solvent extraction and distillation. Distillation fractions were analysed using infra-red spectrophotometry for monohydric phenols, and paper chromatography for identification of dihydric phenols with column liquid partition chromatography for their quantitative determination.

Subsequently it has been found possible to make a relatively rapid and sufficiently detailed analysis of the phenols present in liquors solely by column chromatography and ultra-violet spectrophotometry.

A simple method is suggested for the determination of total amounts of phenols in liquors by ultra-violet spectrophotometry.

Although consideration was restricted to gas works' ammoniacal liquors, it is probable that the methods could be adapted to mixtures of phenols from other sources.

Joint Meeting

The Joint Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry and the Glasgow and West of Scotland Section of the Royal Institute of Chemistry was held at 7.15 p. m. on Friday, 13th November, 1959, in Room 24, the Royal College of Science and Technology, Glasgow. The Chair was taken by the Chairman of the Scottish Section, Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"Techniques in Radiochemistry for Analysis and Research", by *D. A. Lambie*, B. Sc., F. R. I. C. (U. K. A. E. A., The Radiochemical Centre, Amersham, Bucks.)

The basic principles of Tracer and Dilution methods were outlined and criteria suggested by which to judge when they could be employed with advantage.

Methods of detecting and measuring radioactive samples by autoradiography, beta and gamma counting of solid samples and solutions were described, emphasis was given to the practical aspects rather than the theoretical principles which were adequately covered in the literature.

The precautions required, when conventional analytical techniques were applied to radioactive samples, and the suitability of the ordinary well appointed analytical laboratory for radioactive tracer and isotope dilution methods of analysis were discussed.

Typical examples of the application of tracer and dilution methods were examined.

Annual General Meeting of the Physical Methods Group

The fifteenth Annual General Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, November 24th, 1959, in the meeting room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P.

The following officers were elected for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *G. W. C. Milner*, F. R. I. C., A. Inst. P.

Vice-Chairman: Dr. *W. Cule Davies*, F. R. I. C.

Hon. Secretary & Treasurer: Dr. *T. L. Parkinson*, B. Sc., F. R. I. C., Product Research Division, Beecham Foods Ltd., Beecham House, Great West Road, Brentford, Middlesex.

The Annual General Meeting was followed at 6.45 p. m. by the 69th Ordinary Meeting of the Group. Dr. *G. W. C. Milner* was in the Chair, and the retiring chairman gave the following lecture:

"The Design of Optical Instruments for Chemical Analysis", by *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P. (Hilger & Watts Ltd.).

The designer of optical instruments is confronted by more conflicting requirements than may be necessary in other classes of physical instrument.

The properties of component parts were discussed with particular regard to the considerations of performance, cost and availability. The contrast between a laboratory made instrument and a commercial model which must be reliable and usable for routine measurements, is not always appreciated. These problems may delay the appearance of such an instrument on the market.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Society for Analytical Chemistry with the Pharmaceutical Society of Great Britain was held at 7.30 p. m. on Wednesday, November 25th, 1959, at the Pharmaceutical Society, 17 Bloomsbury Square, London, W. C. 1. The Chair was taken by Dr. *D. C. Garratt*, F. R. I. C., Chairman of the Analytical Methods Committee of the Society for Analytical Chemistry, in the place of Dr. *K. R. Capper* who was indisposed.

The subject of the meeting was "Methods of Assays of Capsicum, Lonchocarpus and Rauwolfia" and the following papers were presented and discussed:

"Determination of Capsaicin in Capsicum and its Preparations", by *H. B. Heath*, M. B. E., B. Pharm., F. P. S. (Messrs. Stafford Allan and Sons Ltd., London).

Existing methods of evaluation and for the determination of the capsaicin content of capsicum were discussed. The collaborative experimental work carried out by the Panel during the development of a published method into one acceptable for routine analysis was reviewed.

Recommendations for the extraction of capsaicin in a pure form from capsicum and its preparations, followed by its evaluation, either by direct spectrophotometric proceedings or colorimetrically after complying with diazobenzenesulphonic acid, were given.

"Determination of Rotenone in Lonchocarpus, Derris and their Extracts", by *R. F. Phipers*, B. Sc., Ph. D. (The Cooper Technical Bureau, Hertfordshire).

The analysis of Lonchocarpus and Derris roots for rotenone contents was discussed and the revised procedure was described. The investigations of the Panel show particularly clearly the necessity for strict adherence to detail in apparently simple procedures.

"Determination of Reserpine-type Alkaloids, in Rauwolfia", by *C. A. Johnson*, B. Sc., B. Pharm., F. P. S., A. R. I. C. (Standards Department, Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham).

Methods of analysis for rauwolfia have been reviewed and two were selected for collaborative study. Some of the difficulties encountered were discussed, particular attention was paid to the stability of reserpine and rescinnamine in solution. The method of assay which, formed the basis of the final recommended procedure was outlined and the results obtained in collaborating laboratories on various samples of rauwolfia root and extract were discussed.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.15 p. m. on Saturday, 5th December, 1959, at the City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool, 3. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *J. R. Edisbury*.

The following paper was presented and discussed:

"The Analysis of Cocoa and Chocolate in Relation to Modern Manufacturing Methods", by *B. W. E. Minifie*, F. R. I. C., and *C. Harris*, F. R. I. C. (J. S. Fry & Sons Ltd.).

Cocoa

Brief description of the basic processes in the preparation of cocoa from cocoa bean to the finished powder. Important stages affecting the analyst's assessment of cocoa was described: e. g. the importance of removing shell and foreign matter at the winnowing stage, the importance of fine grinding, the different types of alkalisation and the production of the final powder for sale.

Analytical methods used in production control, and the examination of finished cocoa; adulteration, foreign matter and infestation.

Chocolate

Brief summary of the modern manufacturing process for dark and milk chocolate. Chocolate from substitute fats and skimmed milk powder, and the crumb process for high grade milk chocolate.

Analytical methods applied to production control and examination of finished chocolate.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, December 9th, 1959, at the Wolverhampton and Staffordshire College of Technology, Wulfruna Street, Wolverhampton. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *S. H. Jenkins*, F. R. I. C., F. Inst. S. P.

A discussion on "The Determination of Trace Impurities in Metals" was opened by *B. Bagshawe*, A. Met., and *W. T. Elwell*, F. R. I. C.

"Determination of Trace Impurities in Ferrous Metals", by *B. Bagshawe*, A. Met.

The application of solvent extraction and ion exchange techniques as separation and concentration procedures. Colour reactions for traces of aluminium, boron, cobalt, molybdenum, silicon, and lead. Applications of polarography and solution spectrography.

"Determination of Trace Impurities in Non-ferrous Metals", by *W. T. Elwell*, F. R. I. C.

The application of established colorimetric and polarographic procedures was discussed and reference was made to conventional spectrographic methods of analysis. Reference was made to spectrographic analysis involving "carrier distillation" and the direct examination of solutions. The potentialities of atomic absorption spectrophotometry and of mass spectrometry was also discussed and practical examples were quoted.

Annual General Meeting of the Biological Methods Group

The fifteenth Annual General Meeting of the Biological Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.0 p.m. on Wednesday, December 9th, 1959, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The Chairmann of the Group, Dr. *J. I. M. Jones*, F. R. I. C., presided.

The following were elected Officers of the Group for the forthcoming year:

Chairmann: Dr. *J. I. M. Jones*.

Vice Chermann: Mr. *J. S. Simpson*.

Hon. Secretary & Treasurer: *K. L. Smith*, Standards Department, Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Group, at which the subject was "Biological Methods in Forensic Science". The following papers were presented and discussed:

"Biological Methods in Forensic Toxicology", by *A. S. Curry*, M. A., Ph. D., A. R. I. C.

An historical summary of biological methods in toxicology was followed by an appraisal of the tests in use at the present time in several labora-

tories in different parts of the world. The tests of greatest value to the forensic toxicologist were discussed.

"Some Experiments on the Determination of Alcohol in Biological Fluids by the Alcohol Dehydrogenase Method", by *H. J. Walls*, B. Sc., Ph. D.

The value of the alcohol dehydrogenase method in the determination of alcohol in biological fluids was compared with existing methods with respect to accuracy, time required, and cost.

The critical nature of some of the prescribed conditions and some of the interfering factors which occur in practice were considered.

"Enzymes and Antibodies in Forensic Science", by *S. S. Kind*, B. Sc.

Identification methods for body fluids using enzymes and antibodies are highly sensitive and specific. This was illustrated by:

(I) the precipitin tests for blood and other body fluids;

(II) the location and identification of seminal staining by the Acid Phosphatase method.

Société de Chimie Industrielle

Groupe de la Chimie Analytique

Séance du jeudi 12 novembre 1959

sous la présidence de M. *P. Toinet*, Président de la Société de Chimie Industrielle.

La séance est ouverte à 17 h 40.

M. *C. Duval* fait valoir la mise à l'honneur de la Chimie Analytique en ce début d'année. Le Prix Nobel de Chimie a été en effet décerné cette année au Professeur *J. Heyrovský* pour son œuvre sur la polarographie. Une chaire de Chimie Analytique vient d'être créée à la Sorbonne, chaire détenue à juste titre par nitre vice-Président le Professeur *Charlot*. Enfin, le Professeur *M. K. Zacherl*, directeur de la revue *Mikrochimica Acta*, a été nommé Recteur Magnifique de l'Ecole Vétérinaire de Vienne.

Le Président de la Société de Chimie Industrielle procède ensuite à la *Remise du prix de chimie analytique* à M. *Jean Migeon*, ingénieur C. N. A. M. à l'I. R. S. I. D., pour son travail sur le «*dosage de traces de zinc dans les métaux ferreux*». M. *P. Toinet* insiste sur les difficultés surmontées par le lauréat qui, tout en travaillant à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, a suivi les cours du Conservatoire des Arts et Métiers. Après avoir loué M. *J. Migeon* pour la qualité du travail qui lui a permis d'obtenir le prix, M. *P. Toinet* le prie de nous en faire l'exposé.

Etant donné les faibles quantités de zinc escomptées, la polarographie d'un sel de zinc et la spectrophotométrie du complexe zinc-dithizone pouvaient seules être envisagées pour effectuer le dosage de zinc dans les métaux ferreux. La dithizone n'étant pas spécifique et la spectrophotométrie étant perturbée par la présence de l'excès variable de réactif, la polarographie d'un sel de zinc a paru plus facilement réalisable.

Le travail se divise en deux parties:

a) étude des conditions de polarographie du zinc,

b) isolement des traces de zinc.

La méthode de dosage résulte de la liaison de ces deux parties. La détermination du milieu polarographique a été faite suivant le critère de la sensibi-

lité, la proximité des potentiels de demi-vague du zinc et du cobalt ne laissant aucun espoir de séparation polarographique, le milieu NH_4Cl 0,2 M, NH_4OH 1 M s'est montré le meilleur.

La séparation des traces de zinc a été effectuée en faisant une application successive de diverses techniques: insolubilité des hydroxydes de manganèse et de fer à l'état oxydé, dépôt électrolytique de cuivre, séparation des complexes dithizone Zn, Ni, Co à p_H 5,5, puis passage du zinc en phase aqueuse en milieu chlorhydrique 0,02 N. C'est une application intéressante des propriétés des complexes suivant le p_H du milieu aqueux. La liaison entre l'extraction du zinc et la polarographie s'effectue alors simplement par destruction de la matière organique et addition du tampon ammoniaque, chlorhydrate d'ammonium.

La purification des réactifs a été une condition indispensable à l'exécution correcte des opérations; les propriétés de la dithizone ont été largement mises à contribution.

Finalement, comme il fallait s'y attendre, le zinc n'est présent dans les produits ferreux industriels qu'à des concentrations en général inférieures à 10 ppm et le mode opératoire mis au point ne présente d'intérêt que pour suivre le traitement d'un produit techniquement propre en vue de l'obtention d'un fer encore plus pur.

Le Président félicite M. *Migeon* pour son beau travail qui lui a valu ce prix bien mérité.

La seconde partie de la séance est consacrée à l'exposé de M. *Pierre Blanquet*, Ingénieur E. N. S. C. P. à Minerais et Métaux, sur le «*dosage colorimetrique du vanadium par le pyrocatéchol*».

Ce dosage actuellement en pratique a été mis au point avec le souci d'élaborer une méthode simple et le plus possible universelle. Le pyrocatéchol donne avec le vanadium une teinte bleue très stable. Pratiquement, des essais de tolérance ont montré que la méthode pouvait être applicable en présence de Molybdène, Uranium, Fer, Cuivre, Manganèse, Nickel, Cobalt, à des concentrations pouvant aller jusqu'à 10, 20 ou 30% suivant l'élément. La liqueur colorimétrique est constituée par un tampon citrate d'ammonium correspondant à p_H 9 et évitant les précipitations d'hydroxydes. Pour éliminer les interférences, une étude systématique a abouti à l'emploi d'un milieu cyanure qui donne des complexes jaunes ou orangés avec les métaux principaux: fer, cuivre, nickel et cobalt. Le mode opératoire général tient compte de l'interférence éventuelle des éléments mineurs. La sensibilité est de 0,01% absolu de vanadium pour une prise d'essai de 250 mg. La mesure est effectuée à 600-mg en milieu cyanure et tolère des quantités indifférentes de molybdène, tungstène et fer.

L'auteur a effectué une étude théorique sur la cinétique du développement de la couleur et la formule du complexe.

M. *C. Duval* remercie M. *Blanquet*. Cet exposé soulève des questions variées. M. *Jaudon* fait part des troubles qu'il a observés dans les solutions de pyrocatéchol et qu'il attribue au départ probable d'une ou deux molécules d'eau rendant le produit insoluble. Un auditeur suggère une méthode des perturbations analogue à celle des essais faits à la Régie Renault pour l'étude du développement de la coloration. M. *Kuhn*, qui a utilisé personnellement cette méthode, propose quelques modifications, notamment l'emploi de sulfite et d'un milieu sodique à la place du milieu ammoniacal. Enfin, M. *Blanquet* indique la durée de l'expérience: $^3/_4$ d'heure d'attaque et 3 h de

dosage pour quelques échantillons à la condition que les réactifs soient prêts. Pour les conserver, ces derniers doivent être protégés par une couche de toluène.

La séance est levée à 18 h 50.

Séance du jeudi 10 décembre 1959

La séance est ouverte à 17 h 45, sous la présidence de M. *C. Duval.*

M. *Mevel*, chef du groupe Analyse et Radioactivité à la Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, parle du «Dosage du potassium dans les engrais par photométrie de flamme». Dans ce travail fait en collaboration avec MM. *Angot* et *Vanoverberghe*, les auteurs montrent comment avec un photomètre de flamme simple et courant, utilisant une flamme butane-air, il est possible de doser le potassium soluble dans l'eau d'un engrais avec une grande précision et un maximum de rapidité. Le choix de la flamme élimine la nécessité d'étalons mixtes dans la plupart de cas. La précision est obtenue grâce au remplacement des courbes d'étalonnage par la comparaison à des étalons qui encadrent la teneur de la solution à analyser, toutes ces liqueurs étant amenées au voisinage du p_H 1.

Discussion: M. *Voïnovitch* est en accord avec l'emploi de la méthode de travail avec encadrement; il fait remarquer l'extraordinaire instabilité de la flamme butane-air, instabilité qu'on ne voit pas à l'œil mais qui apparaît sur les courbes d'étalonnage.

A la demande d'un auditeur, M. *Mevel* précise que la quantité minimum de potassium à déterminer avec un appareil à couche d'arrêt sans amplificateur peut descendre jusqu'à 1 mg/litre.

Melle *P. Heyndryckx*, docteur-ès-Sciences, chargée de recherches aux Usines *Sovirel*, présente son travail de thèse: «Ultra-micro spectrophotométrie directe sur papier de taches de cobalt, cuivre et zinc». Melle *P. Heyndryckx* étudie une séparation chromatographique des trois éléments en tenant compte des facteurs d'influence. Un contrôle quantitatif de la séparation est effectué par absorptiométrie, titrimétrie et photométrie en lumière blanche. Le dosage quantitatif du cobalt, du cuivre et du zinc s'effectue ensuite au spectrophotomètre Beckman DU après détermination de la longueur d'onde la plus favorable au travail, du mode de révélation et de la standardisation des blancs. Les diagrammes de référence sont dressés en tenant compte de l'influence de la concentration de l'élément et du volume de prise sur les dimensions des taches chromatographiées. Les concentrations comprises entre 0,1 et 3 μg des éléments sont étudiées avec une précision variant de 0,29 à 0,90%.

La séance est levée à 19 h 25.

Buchbesprechung

L. Reimer: **Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden.** Mit 135 Abb. und 20 Bildtafeln, VIII, 300 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1959. Gln. DM 58,—.

Das Buch füllt eine seit langem bestehende Lücke im deutschen Schrifttum aus. Die Auswahl, die man notwendigerweise treffen muß, um das Fachgebiet der Elektronenmikroskopie auf 300 Seiten kurz zu umreißen, kann nie vollkommen sein. Daher werden wohl immer Wünsche offenbleiben, das eine oder andere Kapitel ausführlicher dargestellt zu sehen. Doch kann man dem Verfasser zubilligen, daß er seine Auswahl im allgemeinen sehr gut getroffen hat.

Die physikalischen Grundlagen der Elektronenmikroskopie sind bewußt kurz abgehandelt. Sehr wertvoll ist, daß die Messungen wichtiger optischer Konstanten und Elektronenintensitäten dargestellt wurden. Auch die Beugung ist stärker berücksichtigt als in anderen Abhandlungen gleichen Umfangs.

Der Hauptteil des Buches handelt von den verschiedenen Präparationsmethoden. Auf Schwierigkeiten und mögliche Fehlerquellen wird jeweils hingewiesen. Der Referent bedauert, daß der Verfasser nicht auch auf das Verfahren von *Wiesenberger* zur Elektrolyse auf einer elektronenmikroskopischen Blende eingegangen ist.

Nach jedem Kapitel folgt eine kurze Zusammenstellung der Literatur, die die wichtigsten Arbeiten berücksichtigt. Bei der Möglichkeit der Schnittdickenbestimmung vermißt man im Literaturverzeichnis die Arbeiten von *Bachmann* und *Sitte*, obwohl im Text auf die Tolansky-Methode verwiesen wird.

Das Buch, dessen Text durch zahlreiche sauber ausgeführte Strichzeichnungen und gut ausgewählte Phototypien wertvoll ergänzt und veranschaulicht wird, berücksichtigt die elektronenmikroskopische Literatur bis zu den Ergebnissen des Berliner Kongresses 1958. Wahrscheinlich brachte es aber die rasche Fertigstellung mit sich, daß man über manche Stellen besser hinwegliest, die einem Institutsjargon zu sehr verhaftet sind.

Der Verlag hat sich mit Erfolg um eine ausgezeichnete Ausstattung bemüht. Das Buch stellt für jeden, der elektronenmikroskopisch arbeiten oder auch nur elektronenmikroskopische Arbeiten berücksichtigen will, eine wertvolle Hilfe dar.

J. Klima-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52